[redacted]

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

VIERUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1911)

BAND III

Protokoll	der	Sitzung	vom	8.	Mai	Seite	1191.
»	»	»	»	22.	»	»	1404.
»	»	»	»	19.	Juni	»	1679.
»	»	»	»	10.	Juli	»	1981.
»	»	»	»	24.	»	»	2270.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. KARLSTRASZE 11.

1911.

Verzeichnis der in den Literaturnachweisen für die häufiger zitierten Zeitschriften benutzten Abkürzungen.

A. = (Liebigs) Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the American chem. Society.
A. Pth. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar. = Archiv der Pharmazie.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bio. Z. = Biochemische Zeitschrift.
Bl. = Bulletin de la Société chimique de France.
B. Ph. P. = Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. I. = Chemische Industrie.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
D. = Dinglers polytechnisches Journal.
D. R. P. = Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z. = Elektrochemische Zeitschrift.
Fr. = (Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie.
G. = Gazzetta chimica Italiana.
H. = (Hoppe-Seylers) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
L. V. St. = Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. C. H. = Pharmazeut. Zentralhalle
P. Ch. S. = Proceedings of the Chemical Society.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L. = Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc. = Journal of the chemical Society of London.
W. = (Wiedemanns) Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorg. Chemie.
Z. Ang. = Zeitschrift für angew. Chemie.
Z. B. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Krystallographie.
Ж = Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft.

Sitzung vom 19. Juni 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert, wiederum von dem Ableben zweier Mitglieder der Chemischen Gesellschaft Kenntnis geben zu müssen.

»Am 8. Juni verstarb zu Charlottenburg der Kommerzienrat Dr.

JULIUS FRIEDRICH HOLTZ

im 75. Lebensjahre. Der Verstorbene hat unserer Gesellschaft in dem Ehrenamt als Schatzmeister in den letzten 30 Jahren besonders nahe gestanden. Als 1880 E. Schering das von ihm seit der Begründung der Gesellschaft bekleidete Schatzmeisteramt krankheitshalber niederzulegen genötigt war, wurde dasselbe auf sein Anraten seinem Freunde Holtz übertragen. Holtz hat dieses arbeitsreiche und nicht immer dornenlose Amt drei Jahrzehnte hindurch mit der größten Gewissenhaftigkeit, Umsicht und Hingebung verwaltet. Unter seiner finanziellen Verwaltung kamen all die großen Unternehmungen der Gesellschaft der letzten 20 Jahre, die Schaffung des Generalsekretariats, die Beilstein-Herausgabe, die Übernahme des Zentralblattes, die Erbauung unseres schönen Heims, des Hofmannhauses mit dem Denkmal A. W. v. Hofmanns, zur Ausführung. Namentlich um das Zustandekommen des Hofmannhauses hat sich Holtz große Verdienste erworben. Er war unermüdlich tätig in der Herbeischaffung und Sammlung der großen hierfür und für unsere wissenschaftlichen Unternehmungen nötigen Geldmittel, besonders auch seitens der chemischen Industrie. Auch mit eigenen Mitteln hat er sich mehrfach dabei beteiligt, und er hat seine Fürsorge für die Förderung unserer Aufgaben durch ein beträchtliches Legat bekundet. Mit Freude und Stolz arbeitete er für unsere Gesellschaft; er war sich vollbewußt, daß, was er für sie tat, auch der chemischen Wissenschaft und Technik zugute kam. Zunehmende Kränklichkeit zwang ihn im vorigen Jahre, sein Schatzmeisteramt zugleich mit seinen übrigen zahlreichen

Ehrenämtern niederzulegen. Sehr bald ist nun sein Tod erfolgt. Die Deutsche Chemische Gesellschaft wird ihm, weit über das Grab hinaus, stets ein ehrenvolles, dankbares und freundliches Andenken bewahren.

J. F. Holtz wurde am 2. September 1836 in Prenzlau geboren. Er widmete sich der Pharmazie, studierte nach seiner praktischen Dienstzeit unter E. Mitscherlich und H. Rose, und nach abgelegter Apothekerprüfung auch an der Pariser Ecole de Pharmacie. Später kaufte er die Hofapotheke in Charlottenburg und hatte sie bis 1871 inne. Zu dieser Zeit veranlaßte er Schering zur Umwandlung seiner Fabrik in eine Aktiengesellschaft — die wohlbekannte Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering —, deren Direktor er lange Jahre war und deren Vorstands- bezw. Aufsichtsratsmitglied Holtz bis zu seinem Lebensende blieb.

Seinem Tätigkeitsdrange und seiner großen Arbeitskraft genügten aber diese Aufgaben noch nicht. Mit C. A. v. Martius gründete er 1881 den »Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands«, dessen Präsident er fast 30 Jahre war. Seit der Begründung der »Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie« stand er auch an deren Spitze als Vorsitzender. In beiden Stellungen hat er eine sehr rührige, fruchtbare und segensreiche Tätigkeit entfaltet.

Verschiedene Ehrenbezeugungen, darunter die Verleihung des medizinischen Ehrendoktors seitens der Universität Greifswald, sind ihm zuteil geworden. Auch war er Mitglied des Reichsgesundheitsamtes. Bei der Trauerfeier an seinem Sarge, welchen auch ein Kranz des Reichskanzlers schmückte, widmeten ihm Vertreter der Chemischen Gesellschaft, des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie und der Chemischen Berufsgenossenschaft warme Nachrufe.«

»Am 3. Juni starb in Göttingen an einem schweren Leiden, das in wenigen Monaten den bis dahin kerngesunden und fast noch jugendlich erscheinenden Mann niedergebrochen hat, der Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.

KARL POLSTORFF

im 66. Lebensjahr.

Polstorff ist als Sohn eines Pastors am 4. März 1846 zu Kirchdorf am Deister geboren. Von 1855—1861 besuchte er das Lyzeum in Hannover und widmete sich nach Abgang von der Schule dem Apothekerberufe. Um seinen Universitätsstudien obzuliegen, wandte

er sich 1870 nach Göttingen. Der Ausbruch des Krieges führte ihn aber als Feldapotheker hinaus, zur praktischen Betätigung seines Berufs. Nach Friedensschluß wurden die Studien wieder aufgenommen, und Ostern 1872 bestand Polstorff sein pharmazeutisches Staatsexamen in Göttingen.

Seiner Tüchtigkeit verdankte er alsbald eine Anstellung als Assistent in der pharmazeutischen Abteilung des Wöhlerschen Laboratoriums, die damals unter spezieller Leitung von Uslars stand. Am 15. August 1874 promovierte er, übernahm 1875 auf kurze Zeit eine Stellung an der Bergakademie in Clausthal, kehrte aber schon 1876 nach Göttingen zurück, wo ihm nach dem Tode von Uslars die Leitung der pharmazeutischen Abteilung des Laboratoriums anvertraut wurde. Im Sommer 1879 habilitierte sich Polstorff für das Fach der Chemie; er wurde am 23. Oktober 1883 zum außerordentlichen Professor ernannt und erhielt 1910 den Charakter als Geheimer Regierungs-Rat.

Das Schwergewicht von Polstorffs Tätigkeit hat im Unterricht gelegen. Er war ein unermüdlicher und hingebender Lehrer. Die analytischen Methoden beherrschte er mit großer Sicherheit, und in den häufigen Fällen, wo sein analytisches Gutachten für forensische oder sonstige Zwecke von den Behörden eingeholt wurde, hat er immer mit peinlicher Sorgfalt sich seiner Aufgabe in einwandfreier Weise erledigt. Sein großes Interesse für die analytische Chemie bekundete er auch durch Abfassung einiger mit großer Sachkenntnis geschriebenen Anleitungen für qualitative und gerichtlich-chemische Analyse und für Übungen in der quantitativen Analyse.

Seine Berufspflichten nahm Polstorff so gewissenhaft, und er widmete seinen Schülern so viel Zeit, daß ihm verhältnismäßig wenig Muße für eigene wissenschaftliche Arbeiten zur Verfügung blieb. Immerhin hat er in früheren Jahren in den »Berichten« eine ganze Reihe von Arbeiten über Morphin veröffentlicht, ferner über Conessin, über das Vorkommen von Betain und Cholin in Drogen usw. Besonders ist auch noch eine analytische (gemeinsam mit Bülow ausgeführte) Arbeit über die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe zu nennen.

Der hervorragendste Zug in Polstorffs Wesen war seine strenge Auffassung von der Art, wie übernommenen Pflichten nachzukommen sei. Lässigkeit oder auch nur ein augenblickliches Sich-gehen-lassen kannte er nicht. Bis wenige Tage vor seinem Tode erschien er an seiner gewohnten Arbeitsstätte im Laboratorium und hielt seine Vorlesungen. Erst als die tückische Krankheit, die ihn ergriffen hatte, und die eine Nahrungszufuhr schließlich unmöglich machte, ihm den

letzten Rest seiner Kraft genommen, stellte er seine Tätigkeit ein. Auch die wenigen Tage, die ihm dann noch beschieden waren, beschäftigte sich sein Geist lebhaft mit allem, was seine Schüler im Laboratorim betraf. So war er im Sterben wie im Leben: ein Vorbild treuester Pflichterfüllung.«

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende berichtet sodann, daß die Buchdruckerei von A. W. Schade, welche seit der Gründung der Chemischen Gesellschaft deren »Berichte« druckt, am 16. d. M. das Fest ihres 100-jährigen Bestehens feierte. Aus diesem Anlaß ist ihr seitens des Präsidiums ein Glückwunschtelegramm übermittelt worden.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Reigrodski, Dr. phil. Jac., Berlin;
Nelson, J. M., New York;
Segrè, Dr. G., Mailand;
Sulzberger, Dr. Aug., Konstanz;
Schwarte, Dr. Chr., Münster i. W.;
Jönsson, Apotheker Aug., Göteborg (Schweden);
Brune, Dr. R., Marburg;
Farr, Fr., » ;
Kerting, H., » ;
Röse, H., » ;
Steck, Dr. Th., Bern;
Frank, E., » ;
Noll, A., » ;
Thomas, Dr. K., Tübingen;
List, Dr. G., Tübingen;
Kulenkampff, Alb., Bremen;
Sauerheimer, Dr. Joh., Hamburg;
Rothe, O., Jena;
Mengel, H., Marburg;
Schröder, L., » ;
Elbel, Dr. K., Biebrich a. Rh.;
Reinhardt, Dr. H., » » » ;
Merte, Dr. W., Schierstein a. Rh.;
D'Avis, C., Berlin;
Linnemann, Leipzig;
Lossonchy, E. von, Kolozsvár;
Bodnár, Joh., » ;
Lachmann, Dipl.-Ing. R., Frankfurt a. M.;
Schmidt, R. F. H, Djokjokarta;
Petow, K., Kiel;
Heyn, M., » .

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Golant, Boris, 2te Sluzkaia Str., Bobruiske, Gouvernement Minsk (durch E. Noelting und E. Grandmougin);
Horst, A. ter, Fabrik chem. Produkte, Schiedam (Holland) (durch S. Hoogewerff und L. Aronstein);
Geiringer, Dr. E., Träsengasse 22, Wien (durch P. Jacobson und H. Jost);

Martin, Carl, Albertstr. 50, Freiburg i. Bg. (durch E. Fromm und W. Meigen);
Agde, Georg, Glauchaerstr. 68, Halle a. S. (durch D. Vorländer und K. Tubandt);
Jaeger, Prof. Dr. F. M., Josef-Israelstr. 90, Groningen (Holland) (durch O. Ruff und P. Jacobson);
Blackman, Ph., 33a Princess May Road, Stoke Newington, London N. (durch P. Jacobson und H. Jost);
Gutmann, Dr. A., Durchschnitt 25/I, Hamburg 13 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
Runne, Dr.-Ing. E., Emmerich-Josefstr. 28 II, Höchst a. M. (durch A. Schmidt und G. Kränzlein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 18. Lieferung. Hamburg und Leipzig 1911.
208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils. April 1911, 3. Serie, No. 3. Grasse 1911.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1909. Heft 3. Für 1905–1908. Heft 27–28. Braunschweig 1911.
2043. Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. IV. Auflage. Leipzig 1911.
2044. Marc, B., Vorlesungen über die Chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie. Jena 1911.
2045. Goldschmidt, V. M., Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Kristiania 1911.
2046. Guareschi, I., Francesconi Selmi e la sua opera scientifica. Torino 1911.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	F. Mylius.

Mitteilungen.

222. Donald D. van Slyke: Nachtrag zu meiner Mitteilung[1]) über die Bestimmung von Aminogruppen in Aminoverbindungen und im Harn, sowie über eine Methode zur Analyse von Proteinen.

[Aus dem Laborat. des Rockefeller Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 17. Mai 1911.)

I.

Meine vor einigen Monaten publizierte Abhandlung, in der ich mich mit der Reaktion zwischen natürlich vorkommenden Aminosäuren und salpetriger Säure beschäftigte, möchte ich durch die nachträgliche Angabe der folgenden Einzelheiten ergänzen. Die Umsetzung verläuft bei allen natürlich vorkommenden Aminosäuren, mit Ausnahme des Glykokolls und des Cystins, absolut quantitativ. Das Glykokoll entwickelt neben Stickstoff regelmäßig Spuren eines Gases, das von Permanganatlösung nicht absorbiert wird. Die Resultate stellen sich demgemäß gewöhnlich auf 103 % des theoretisch zu erwartenden Betrages, so daß man z. B. bei der Analyse des Glykokolls 19.2 % Stickstoff statt 18.69 % findet. Beim Cystin entsprach das gemessene Gasvolumen sogar 107 % der Theorie, d. h. statt 11.66 % Stickstoff wurden 12.5 % beobachtet. Diese Überschüsse waren nicht durch irgendwelche Verunreinigungen der Analysenmaterialien bedingt, denn aus verschiedenen Quellen stammende Substanzproben gaben bei sorgfältigst durchgeführten Bestimmungen stets die gleichen Resultate. Das Lysin unterscheidet sich von anderen Aminosäuren dadurch, daß die Reaktion zu ihrer Vollendung hier ½ Stunde erfordert, während der Zeitbedarf sonst nur 5 Min. beträgt.

Purin- und Pyrimidin-Riboside[2]) sind bezgl. ihrer Brauchbarkeit für diese Methode ebenfalls geprüft worden. Cytidin und Adenosin gaben genau 1 Molekül Stickstoff ab, während das Guanosin ungefähr 1¼ Moleküle lieferte, also ein ähnlich anomales Verhalten wie das Cystin aufwies. Guanin selbst ist in schwach sauren Flüssigkeiten so schwer löslich, daß es nur sehr langsam reagiert und sogar im Verlauf von mehreren Stunden nur einen Teil

---

[1]) B. 43, 3170 [1910].

[2]) Levene und Jacobs, B. 43, 3150 [1910]; Levene und La Forge, B. 43, 3164 [1910].

seines Amino-Stickstoffs abspaltet[1]). Beim Methylamin sind ebenso, wie beim Ammoniak und den Purinen, ungefähr 2 Stunden erforderlich, bis die Reaktion vollständig zu Ende gegangen ist. Es scheint demnach, als ob die Fähigkeit der Aminogruppe, unter den bei meiner Methode einzuhaltenden Versuchsbedingungen innerhalb der kurzen Zeit von 5 Minuten mit salpetriger Säure quantitativ zu reagieren, eine spezielle Eigentümlichkeit solcher Aminogruppen darstellt, die in α-Stellung zu einem Carboxyl stehen.

Bei der Ausführung der Bestimmung ist es nicht erforderlich, die Lösung während der ganzen Dauer der Umsetzung zu schütteln. Hat man die für die Reaktion bestimmten Flüssigkeiten mit einander gemischt, so läßt man das Gemisch 5 Minuten bezw. eine je nach der Natur der zu analysierenden Verbindung entsprechend längere Zeit stehn und schüttelt dann erst nach beendigter Umsetzung durch, damit auch die in der Flüssigkeit noch gelösten Gase entweichen.

Da die Reagenzien oft Verunreinigungen enthalten, die ihrerseits 0.2—0.4 ccm von Permanganatlösung nicht absorbierter Gase entwickeln, so ist es notwendig, zur Kontrolle auch einige blinde Versuche anzustellen und dann entsprechende Korrektionen in den Analysenresultaten anzubringen.

II.

In der vorausgegangenen Mitteilung war u. a. ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, den gesamten Aminosäuren-Stickstoff im Harn zu ermitteln. Die Methode umfaßte die Hydrolyse der Proteine und Peptide, sowie der Hippursäure und anderer, von den Aminosäuren sich ableitender gepaarter Verbindungen, so daß alle diese Stoffe bestimmt werden konnten. Da der Harnstoff jedoch ganz besonders langsam reagiert, so mußte, worauf mich Hr. Dr. Levene aufmerksam machte, hiermit die Möglichkeit gegeben sein, die gleichzeitig mit Harnstoff vorhandenen freien Aminosäuren zu bestimmen und so eine voraufgehende Hydrolyse zu vermeiden. Der Harnstoff erfordert unter den gewöhnlichen Bedingungen für die vollständige Umsetzung mit der salpetrigen Säure eine Zeit von 8 Stunden; in den ersten 5 Minuten gibt er nur ungefähr 3% seines gesamten Stickstoff-Gehaltes ab, und die Reaktion geht dann ohne merkliche Änderungen in ihrer Geschwindigkeit eine Zeitlang weiter, ohne daß ihr Tempo durch die Gegenwart leichter reagierender Aminosäuren beeinflußt wird.

---

[1]) In der 1. Mitteilung ist auf S. 3173, 144 mm v. o. »Guanosin« statt »Guanin« zu lesen.

Hieraus ergibt sich folgende Arbeitsweise: Der Harn wird mit Natronlauge bis zu einem Gehalt von 4 % NaOH versetzt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Ammoniak bei Zimmertemperatur durch einen Luftstrom ausgetrieben. Hiernach säuert man mit Essigsäure an und dampft die Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres Volumens ein. Da man in der Regel von 100 ccm Harn ausgeht, hat man hiernach noch 50 ccm Flüssigkeit zur Verfügung. Mit zweimal je 10 ccm der letzteren führt man nunmehr zwei Aminostickstoff-Bestimmungen aus. Die eine von diesen läßt man — von dem Zeitpunkt des Vermischens mit den Reagenzien ab gerechnet — genau 6 Minuten gehen, während man die andere 12 Minuten im Gang erhält, und zwar läßt man die Gemische hierbei 5 bezw. 11 Minuten ruhig stehen und schüttelt dann noch 1 Minute. Die Differenz zwischen den beiden so erhaltenen Resultaten stellt diejenige Menge Stickstoff dar, die aus dem Harnstoff innerhalb 6 Minuten entwickelt wird, und muß von dem Resultat des 6 Minuten im Gang erhaltenen Versuchs abgezogen werden. Die gefundene Differenz ist dann gleich derjenigen Menge Stickstoff, welche die Aminosäuren während jener 6 Minuten entwickelt haben. Wichtig hinsichtlich der bei diesem Verfahren zu erzielenden Genauigkeit ist es, immer ganz die gleichen Volumina sämtlicher Lösungen zu benutzen und die beiden Bestimmungen bei derselben Temperatur vorzunehmen. Ganz besonders muß aber darauf geachtet werden, daß bei jeder Bestimmung genau die gleiche Menge der Salpetrigsäure-Lösung in der Flasche zurückbleibt. Arbeitet man bei einer unterhalb 19° liegenden Temperatur, so muß man die Reaktionsdauer auf 7 bezw. 14 Minuten verlängern und, falls die Zimmertemperatur unterhalb 15° liegen sollte, den Versuch sogar 8 bezw. 16 Minuten im Gang erhalten. Das Verfahren ist selbstverständlich nicht so genau, wie die Methode, bei welcher man den Harnstoff zuvor vollständig entfernt; sie genügt aber durchaus, wenn es sich nur darum handelt, eine erheblichere Vergrößerung im Gehalt eines Harns an Aminosäuren festzustellen. Der normale Harn des Menschen enthält gewöhnlich weniger als 1 % seines Stickstoffs in Form von freien Aminosäuren.

III.

In meiner vorjährigen Mitteilung habe ich ein Schema für die Analyse von Proteinen auseinandergesetzt, das von der bekannten Fällung der Basen mit Phosphorwolframsäure ausging, an welche sich dann als Ergänzung spezielle Methoden zur Bestimmung der einzelnen »Basen«: Arginin, Lysin, Histidin und Cystin, sowie zur Trennung der Monoaminosäuren in drei Fraktionen: 1. die Monoamino-monocarbonsäuren, 2. die Monoamino-dicarbonsäuren und 3. die Nicht-

aminostickstoff enthaltende Säuren, anschlossen. Im laufenden Arbeitsjahr ist diese Methode nunmehr in ihren Einzelheiten einer gründlichen Revision unterzogen und auf eine ganze Anzahl von Proteinen übertragen worden. Das Verfahren stellt sich jetzt im Vergleich zu dem ursprünglichen in einer weit handlicheren Form dar und ist auch genauer geworden als das frühere. Auf die Titration der Dicarbonsäuren wurde verzichtet. Wenn sie auch gewöhnlich zu guten Resultaten führt, so schlugen doch, selbst bei Anwendung äußerster Sorgfalt und Benutzung reiner Reagenzien, so viele Bestimmungen fehl, daß es nicht mehr angängig erscheint, die Titration als allgemeine Methode im Zusammenhang mit dem in Rede stehenden Schema für die Analyse zu empfehlen. Wir haben ferner gefunden, daß Cystin beim Kochen mit 20-prozentiger Salzsäure langsam in ein Produkt bezw. in Produkte verwandelt wird, die sich mittels Phosphorwolframsäure nicht ausfällen lassen[1]). Diese Veränderung tritt allerdings nur so allmählich ein, daß innerhalb 24 Stunden nur ungefähr 50% in dieser Weise umgewandelt werden; sie ist aber andererseits genügend groß, um den für das Cystin erhaltenen Zahlen nur noch die Bedeutung von Minimalwerten zu lassen. Die hohen Ziffern, zu denen ich anfangs beim Casein kam, habe ich bei Benutzung der genaueren Arbeitsweise nicht mehr wiedererhalten können.

Die im Folgenden beschriebene Hydrolyse des Fibrins veranschaulicht das Verfahren, nach welchem die Analyse jetzt durchgeführt wird:

10 g Fibrin — für eine Bestimmung sind nur 3 g erforderlich, die Anwendung 10 g ist von jedoch wegen der Möglichkeit, Doppelbestimmungen vorzunehmen, empfehlenswerter — wurden mit 100 ccm 20-prozentiger Salzsäure hydrolysiert. In Zwischenräumen von einigen Stunden entnimmt man Proben von je 1 ccm, verdünnt sie auf je 10 ccm und verwendet sie zur Ermittlung des Amino-Stickstoffs. Nach Verlauf von 26 Stunden war hierbei in den für den Amino-Stickstoff gefundenen Werten keine weitere Zunahme mehr festzustellen und die Hydrolyse demnach als beendigt anzusehen. Die Fortführung der Hydrolyse, bis dieser Punkt erreicht wird, ist äußerst wichtig. Die Reaktion soll bei jeder Aminostickstoff-Bestimmung genaue 5 Minuten dauern. In dieser Zeit werden von dem vorhandenen Ammoniak bei 20° etwa 15%, bei 30° 30% zersetzt. Daher müssen vergleichende Bestimmungen bei annähernd derselben Temperatur ausgeführt werden (vergl. B. **43**, 3181 [1910]).

Nunmehr wurde die Salzsäure so vollstädig wie möglich durch Einengen im Vakuum entfernt und die Lösung auf 250 ccm verdünnt. In 10 ccm dieser Flüssigkeit wurde dann der Gesamtstickstoff-Gehalt ermittelt, und zwar als Kontrolle für die sich hieran anschließenden Bestimmungen. Diese wurden

[1]) Mörner (H. **34**, 207) hat bemerkt, daß die Drehung von Cystin abnimmt, wenn letzteres in Chlorwasserstofflösung gekocht wird.

als Doppelanalysen durchgeführt, von welchen jede einzelne 75 ccm der Lösung (mit 0.4415 g N) erforderte.

Amid-Stickstoff. — Die Lösungen wurden jede auf 150 ccm verdünnt, dann mit einem kleinen Überschuß an Kalkmilch behandelt und mit 50—100 ccm Alkohol vermischt, der das Schäumen verhindern sollte. Das entstandene Ammoniak wurde durch $^1/_2$-stündiges Abdestillieren unter 20 mm Druck übergetrieben. Bei der Doppelanalyse waren zum Neutralisieren des Destillats 26.0 bezw. 26.4 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure erforderlich.

Melanin. — Der Kalk wurde auf einem Faltenfilter abfiltriert; der Niederschlag, der die sämtlichen schwarz färbenden Produkte zurückhielt, die ursprünglich in der Flüssigkeit vorhanden gewesen waren, wurde ausgewaschen, bis er sich chlorfrei erwies, und dann der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl unterworfen. Für die Neutralisation des Destillats waren bei der Doppelanalyse 10.8 resp. 9.08 ccm $^n/_{10}$-Säure erforderlich.

Fällen und Wiederauflösen der Basen. — Das Filtrat vom Kalkniederschlag wurde mit Salzsäure neutralisiert und dann konzentriert. Das Ausfällen der Hexonbasen wurde genau so, wie in der früheren Mitteilung beschrieben, vorgenommen; die einzige Abweichung bestand nur darin, daß die Fällung in Gegenwart von 3.5-proz. Salzsäure, statt 5-proz. Schwefelsäure, vor sich ging. Das Auswaschen des Niederschlags geschah im wesentlichen auch jetzt so wie früher, nur enthielt die 2.5-prozentige Phosphorwolframsäurelösung zum Auswaschen statt 5% Schwefelsäure ebenfalls 3.5% Salzsäure, und das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Abläufe als frei von Calcium erwiesen. Der Niederschlag wurde hiernach vom Filter abgelöst und in Wasser suspendiert. Zu der Suspension wurden einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugegeben und dann unter Rühren 50-prozentige Natronlauge eintropfen gelassen, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hatte. Hierzu ist nur ein Überschuß von höchstens 4 Tropfen der Lauge über die zur Neutralisation der Flüssigkeit erforderliche Menge notwendig. Die Lösung, die schwach, aber deutlich alkalisch sein soll, wird dann bis auf 800 ccm verdünnt und hiernach die Phosphorwolframsäure durch Zufügen eines kleinen Überschusses von 20-prozentiger Bariumchloridlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird in derselben Weise, wie die ursprüngliche Hexonbasen-Fällung mit Wasser ausgewaschen, bis er chlorfrei ist. Schließlich wird das Filtrat unter vermindertem Druck bis auf ungefähr 50 ccm eingeengt, von geringen Mengen Bariumphosphorwolframat, die sich noch während des Einengens abgeschieden hatten, durch Filtrieren befreit, dann in einem kleinen doppelhalsigen Kölbchen von neuem konzentriert und auf ein Volumen von 50 ccm gebracht. Die folgenden Bestimmungen wurden dann mit aliquoten Teilen dieser Lösung bei jeder der beiden vorgenommen.

Amino-Stickstoff der Basen. — Für die Bestimmung, die $^1/_2$ Stunde im Gang erhalten wurde, damit das Lysin sich vollständig umsetzen konnte, wurden 10 ccm der Lösung verwendet. Bei der Doppelanalyse wurden so 24.1 und 25.0 ccm N (21°, 772 mm) erhalten, entspr. 0.0693 und 0.0719 g Amino-Stickstoff in der gesamten, in der Lösung vorhandenen Basenmenge.

Arginin. — Je 25 ccm Lösung wurden mit 12.5 g reinem KOH versetzt und 6 Stunden in der in der früheren Mitteilung beschriebenen Weise gekocht.

Hiernach waren zur Neutralisation erforderlich 10.72 bezw. 9.83 ccm $^{n}/_{10}$-Säure, denen 0.060 bezw. 0.0551 g Arginin-Stickstoff in der gesamten Lösung entsprechen.

Gesamtstickstoff der Basen. — Jede der Lösungen, die für die Arginin-Bestimmung benutzt worden waren, wurde mit 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure und $^{1}/_{4}$ g Kupfersulfat versetzt und dann in der bei Kjeldahl-Bestimmungen üblichen Weise weiter behandelt. Das Destillat neutralisierte 34.3 bezw. 36.0 ccm $^{n}/_{10}$-Normalschwefelsäure. Addiert man hierzu die Anzahl von ccm Säure, die zur Neutralisation des bei der voraufgegangenen Arginin-Bestimmung entwickelten Ammoniaks erforderlich waren, so kommt man auf 45.0 und 45.8 ccm 0.1-*n*. Säure, die einer Gesamtmenge von 0.1261 bezw. 0.1284 g oder 28.55 bezw. 29.10 % Gesamtbasen-Stickstoff äquivalent sind.

Cystin-Schwefel. — Für die Bestimmung des organischen Schwefels nach der ausgezeichneten Methode von Benedict und Denis[1]) wurden wiederum je 10 ccm Lösung benutzt. Das gleichzeitig vorhandene Bariumchlorid brauchte vor dem Veraschen nicht entfernt zu werden. Die Ausbeute an Bariumsulfat betrug 0.0059 bezw. 0.0070 g, die 0.0018 bezw. 0.0021 g Cystin-Stickstoff entsprechen. Im Fibrin, wie auch in den meisten anderen Proteinen mit Ausnahme der Keratine ist der Gehalt an Cystin übrigens so gering, daß er die Amino-Stickstoff- und selbst die Arginin-Bestimmungen nicht in irgendwie ins Gewicht fallender Weise beeinflußt.

Gesamtstickstoff im Filtrat von den Basen. — Zu dem Filtrat und den Waschwässern wurde soviel 50-prozentige Natronlauge hinzugefügt, daß sich die Lösungen schwach trübten. Sie wurden dann mit Hilfe von etwas Essigsäure wieder geklärt, unter vermindertem Druck eingeengt und auf je 150 ccm gebracht. Für die Kjeldahl-Bestimmungen dienten je 25 ccm, die mit 15 g Kaliumsulfat, 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure und $^{1}/_{4}$ g Kupfersulfat versetzt wurden. Für die Neutralisation der Destillate waren 31.3—31.5 bezw. 30.9 - 31.0 ccm $^{n}/_{10}$-Säure erforderlich, entspr. 0.2638 bezw. 0.2597 g oder 59 7 bezw. 58.8 % Stickstoff in dem gesamten Filtrat.

Amino-Stickstoff im Filtrat von den Basen. — Unter Anwendung von je 10 ccm Lösung für die Aminobestimmung wurden folgende Beträge an Stickstoff gefunden:

I. 28.2—28.1 ccm N (17°, 760 mm), entspr. 0.244 g N in der gesamten Lösung.

II. 27.7—27.9 ccm N (13°, 768 mm), entspr. 0.2452 g N in der gesamten Lösung.

Die Gesamtergebnisse der voranstehend geschilderten Analysen sind in den beiden Tabellen auf S. 1690 zusammengestellt, zu denen noch bemerkt sei, daß Histidin und Lysin in der in der voraufgegangenen Mitteilung auseinander gesetzten Weise berechnet worden sind. Die Zahlen bedeuten Prozente des gesamten Stickstoffs, der in dem zur Untersuchung verwendeten Protein in Form der einzelnen

[1]) Journ. of Biolog. Chem. 6, 363 [1909]; 8, 401 [1910]; C. **1911**, I. 348.

Aminosäuren oder Aminogruppen vorhanden ist[1]). Die Korrektionen für die Löslichkeit wurden in der Weise angebracht, daß die nachstehend bezeichneten Mengen Stickstoff zu den für jede einzelne,

Tabelle I.

	I	II	Mittel
Ammoniak-Stickstoff	8.25	8.38	8.32
Melanin- »	3.43	2.87	3.17
Cystin- »	0.41	0.45	0.43
Arginin- »	13.60	12.48	13.14
Histidin- »	3.78	4.14	3.96
Lysin- »	10.78	12.01	11.40
Amino- » des Filtrats	55.3	55.5	55.4
Nichtamino- » » » (Prolin, Oxyprolin, 1/2 Tryptophan)	4.4	3.3	3.85
Summe	99.95	99.13	99.67

Tabelle II.

	Gliadin	Edestin	Haare (Hund)	Gelatine	Fibrin	Hämocyanin	Hämoglobin (Rind)
Ammoniak-Stickstoff	25.52	9.99	10.05	2.25	8.32	5.95	5.24
Melanin- »	0.86	1.98	7.42	0.07	3.17	1.65	3.6
Cystin- »	1.25	1.49	6.60	0.00	0.99	0.80	0.0
Arginin- »	5.71	27.05	15.33	14.70	13.86	15.75	7.7
Histidin- »	5.20	5.75	3.48	4.48	4.83	13.23	12.7
Lysin- »	0.75	3.86	5.37	6.32	11.51	8.49	10.9
Amino- » des Filtrats	51.98	47.55	47.5	56.3	54.2	51.3	57.0
Nichtamino- » » »	8.50	1.7	3.1	14.9	2.7	3.8	2.9
Summe	99.77	99.37	98.85	99.02	99.58	100.95	(100.0)

durch Phosphorwolframsäure gefällte Aminosäure gefundenen Werten hinzugerechnet wurden; diese Zahlen sind auf den Stickstoff umgerechnet und drücken die Löslichkeit der einzelnen Basen in 200 ccm der Lösung aus, aus welcher sie gefällt wurden: Arginin 0.0032 g, Histidin 0.0038 g, Lysin 0.0005 g, Cystin 0.0026 g. Die Löslichkeit des Lysins ist in der älteren Abhandlung irrtümlicherweise zu 0.4 mg

[1]) Zur Umrechnung der oben gegebenen Prozente des Gesamtstickstoffes in Gramme der einzelnen Basen selbst pro 100 g Protein kann man die folgenden Durchschnittsfaktoren benutzen, welche auf einem 17-prozentigen Stickstoffgehalt der Proteine begründet sind: Arginin 0.528, Histidin 0.626, Lysin 0.883, Cystin 1.46.

(bezogen auf den Lysin-Stickstoff) angegeben worden, während die richtige Zahl 0.24 mg pro 100 ccm der Lösung lautet. Das Cystin ist in der jetzt benutzten salzsauren Flüssigkeit augenscheinlich etwas weniger löslich, als in der früher verwendeten schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, in welcher sich die Löslichkeit zu 1.8 mg (bezogen auf den Cystin-Stickstoff) ergeben hatte. Diejenigen Quantitäten Stickstoff, die aus dem Niederschlag herausgelöst werden, wenn man ihn in der oben beschriebenen Weise auswäscht, sind, wie Kontrollversuche zeigten, so unbedeutend, daß sie vernachlässigt werden können. Die infolge der Löslichkeit notwendig werdenden Korrektionen bedingen auch eine Veränderung der Zahlen für die Filtrate von den Basen: es wurden abgerechnet 0.0052 g für den Amino-Stickstoff und 0.0049 g für den Nichtamino-Stickstoff. Die in der Tabelle I zusammengestellten Zahlen sind direkt aus den analytischen Daten berechnet, ohne daß Korrektionen für die Löslichkeit angebracht wurden. Die korrigierten Werte finden sich in der Tabelle II, die auch die umgerechneten Werte aus den Analysen einer Reihe von anderen Proteinen bringt. Das Hämocyanin ist das im Blute des Limulus (Riesen-Molukkenkrebs) enthaltene Protein, das dem Hämoglobin der Säugetiere entspricht; es wurde mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. C. L. Alsberg (Washington) zur Verfügung gestellt. Das krystallisierte Hämoglobin ist von Hrn. Dr. Butterfield im hiesigen Institut aus Rinderblut dargestellt worden.

Die bei der Gelatine und dem Hämoglobin hinsichtlich des Cystins negativ ausgefallenen Resultate bedeuten, daß in den betr. Basenniederschlägen kein Cystin nachgewiesen werden konnte, obwohl ungefähr 0.5 % in unveränderter Form im Filtrat vorhanden gewesen sein mögen. Die anderen Zahlen für das Cystin dürften ungefähr 50 % des Gesamtbetrages, der in den betr. Proteinen tatsächlich vorhanden gewesen war, darstellen und mit Rücksicht auf die bei den Analysen innegehaltenen Bedingungen praktisch der Gesamtmenge des vorhandenen Schwefels entsprechen. Sämtliche in den Tabellen aufgeführten Resultate sind Durchschnittswerte aus Doppelanalysen, mit Ausnahme der Zahlen für das Hämoglobin, mit welchem aus Mangel an Material nur eine Analyse durchgeführt werden konnte. Der Wert für den Gesamtstickstoff, der als Basis für die Berechnung der beim Hämoglobin angegebenen Zahlen diente, wurde durch Addieren der übrigen Zahlen erhalten und nicht durch selbständige Analysen festgestellt, so daß die (deshalb in Parenthese gesetzte) Zahl für die Summe notwendigerweise 100 % sein mußte. Die Menge des Lysins, die bei der Analyse von Weizen-Gliadin gefunden wurde, dürfte die Fehlergrenze der Methode nicht überschreiten und kann deshalb nicht

in einen Gegensatz zu den früheren negativen Zahlen anderer Autoren[1]) gebracht werden.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Analysen mag hervorgehoben werden, daß die bei Doppelbestimmungen für den Ammoniak- und Cystin-Stickstoff gefundenen Zahlen unter einander im Maximum nur eine Abweichung von 0.3 bezw. 0.1 % aufweisen; beim Arginin und Lysin beträgt die Differenz 1.2 %, beim Melanin 0.5 % und bei den übrigen Bestimmungen höchstens 1.5 %. Bei den Doppelanalysen erreichte die durchschnittliche Abweichung nur ungefähr die Hälfte dieser Maximalwerte.

Vergleicht man die Resultate von Protein-Analysen nach der oben beschriebenen, sich auf die charakteristischen chemischen Gruppen der verschiedenen Aminosäuren gründenden Methode mit den Ergebnissen der bekannten Verfahren, deren Ziel die Isolierung der einzelnen Aminosäuren ist, so macht man die Beobachtung, daß bei der letzteren Art von Analysen die hauptsächlichsten Verluste auf die Fraktion der primären Monoaminosäuren (»Aminostickstoff des Filtrats«, Leucin, Alanin usw.) entfallen. Denn selbst, wenn bei solchen Analysen die Hydrolyse sehr gut gelungen ist, findet man von den erwähnten Aminosäuren doch meist nur die Hälfte derjenigen Mengen, die auf Grund des vorhandenen Amino-Stickstoffs zu erwarten wären. Andererseits ist es Tatsache, daß bei gewissen Proteinen durch die Isolierung der einzelnen Aminosäuren ein verhältnismäßig vollständiges Bild bezüglich des Ursprungs des Basen- und des Nicht-amino-Stickstoffs gewonnen worden ist[2]).

---

[1]) Kossel und Kutscher, H. **31**, 201; Abderhalden und Samuely, H. **44**, 282; Osborne und Clapp, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 23.

[2]) Vergl. Anm. 1 (Gliadin); Abderhalden (Edestin), H. **37**, 499; Levene und Beatty (Gelatine), H. **49**, 261; Fischer und Boehner (Gelatine), H. **65**, 108; Brunner (Fibrin), Dissertation, Berlin; Osborne und Guest (Casein), Journ. of Biolog. Chem. **9**, 333.

223. C. Kelber und A. Schwarz: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf *p*-Tolyl- und auf *α*-Thienyl-methylketon.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

Ketone der Konstitution $R.CH_2.CO.R$[1]) liefern mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali Desaurine[2]), solche des Typus $R.CH_2.CO.CH_2.R$[3]) dagegen Dithiole substituierter Thio-γ-pyrone[4]). Acetophenon, also ein Keton vom Typus $R_1.CH_2.CO.R_2$, in dem R_1 Wasserstoff ist, bildet mit genannten Reagenzien, wie C. Kelber vor kurzem gezeigt hat[5]), eine Verbindung $C_9H_8OS_2$. Für sie wurde die Konstitutionsformel (l. c.) $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$ aufgestellt.

In Folgendem wird kurz über analoge Produkte berichtet, die aus *p*-Tolyl- und aus *α*-Thienyl-methyl-keton in allerdings schlechten Ausbeuten erhalten wurden (I). Naphthylmethylketon scheint in gleicher Weise zu reagieren, doch gelang es bisher wegen der in Massen auftretenden Harze nicht, das erwartete Produkt zu isolieren.

In ihrem Verhalten gleichen die aus *p*-Tolyl- und aus *α*-Thienylmethylketon gewonnenen Verbindungen völlig der aus Acetophenon dargestellten. Sie sind zweifellos Mercaptane. Als solche werden sie leicht in ihre Äther und Ester übergeführt und bilden mit Alkalihydroxyden leicht lösliche, mit Schwermetallen meist farbige unlösliche Salze. Bei der Spaltung durch alkoholisches Kali lassen sich neben Schwefelwasserstoff und Essigsäure *p*-Toluylsäure bezw. *α*-Thiophen-carbonsäure nachweisen (II). Alkoholisches Ammoniak bildet bei 140° neben dem entsprechenden Keton Rhodanammonium. (III.) Durch alkoholische Salzsäure entstehen neben Äthylmercaptan wiederum die Ketone. Als Zwischenprodukte treten wohl die entsprechenden Ketonsäuren auf (IV). Das Mercaptan aus *p*-Tolylmethylketon liefert bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Anilin die alkalilösliche Verbindung $C_{16}H_{15}OSN$, die durch Ersatz einer Sulfhydrylgruppe durch den Anilinrest entstanden sein dürfte: ($CH_3.C_6H_4.CO.CH:C(SH).NH.C_6H_5$). Bei längerem Erhitzen mit Anilin

[1]) R = Aryl.

[2]) B. **21**, 353 [1888]; **23**, 1571 [1890]; **24**, 3535 [1891]; **25**, 1728, 2239 [1892].

[3]) R = Alphyl oder Aryl.

[4]) B. **37**, 1599 [1904]; **38**, 2888 [1905]; **41**, 4028, 4040 [1908]; **42**, 2941 [1909].

[5]) B. **43**, 1252 [1910].

entsteht eine rote Substanz von noch nicht aufgeklärter Konstitution. Die Reaktion verläuft wohl komplizierter. Beim Erhitzen der Verbindung wird Phenylsenföl gebildet, Salzsäure spaltet beim Erwärmen Anilin ab.

$$\text{I. } CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + CS_2 + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO.CH{:}C(SH)_2 + 2H_2O.$$

$$\text{II. } CH_3.C_6H_4.CO.CH{:}C(SH)_2 + 3KOH = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.COOH + 2KHS + H_2O;$$

$$CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.COOH + H_2O = CH_3.C_6H_4.COOH + CH_3.COOH.$$

$$\text{III. } CH_3.C_6H_4.CO.CH{:}C(SH)_2 + 2NH_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + NH_4.S.C{:}N + H_2S.$$

$$\text{IV. } CH_3.C_6H_4.CO.CH{:}C(SH)_2 + 2C_2H_5.OH + (HCl) = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.COOH + 2C_2H_5.SH;$$

$$CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.COOH = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2.$$

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf *p*-Tolyl-methyl-keton.

Darstellung der Verbindung $C_{10}H_{10}OS_2$.

Ein Gemisch von 26.8 g *p*-Tolylmethylketon, 40 g Schwefelkohlenstoff, 80 g fein gepulvertem Ätzkali und 2 Tropfen Wasser wird auf dem Wasserbade vorsichtig und unter fortwährendem Umschütteln bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt. Unter Braunfärbung der anfangs blaßgelben Mischung tritt bald eine lebhaftere Reaktion ein, die, sobald ein Zusammenballen der ganzen Masse stattfindet, durch Kochsalz-Eis-Mischung unterbrochen wird. Intensive Kühlung ist in diesem Zeitpunkte unbedingt nötig, da sonst nur zähe, schmierige Harze entstehen. Zur Entfernung von unverändertem Keton und Reinigung von harzigen Produkten wird mehrmals mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt und dieser durch längeres Abblasen mit Luft entfernt. Die rotbraune bis schwarze Reaktionsmasse wird in Eiswasser gelöst, wenn nötig filtriert und mit stark gekühlter verdünnter Schwefelsäure versetzt. Unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung scheidet sich ein brauner, meist krystallinischer, mit Harz verschmierter Niederschlag ab, der am besten durch ein glattes Filter in einem Rippentrichter filtriert wird. Auf Ton getrocknet, resultieren 10–15 g Rohprodukt, das im Soxhlet mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert wird. Durch mehrmaliges Umlösen aus viel Petroläther erhält man schließlich die reine Substanz (5—7 g = 12–16 % der Theorie.)

Sie krystallisiert in glänzenden, gelben Blättchen und löst sich außer in Ligroin und Petroläther spielend in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ferner in Ätzalkalien und Ammoniak, außerdem in großem Überschuß von Natriumcarbonat- und acetat-Lösung. Kohlendioxyd fällt das Mercaptan aus seinen Alkalisalzen. Schmp. 84—85°.

0.0867 g Sbst.: 0.1826 g CO_2, 0.0381 g H_2O.

$C_{10}H_{10}OS_2$. Ber. C 57.08, H 4.79.
Gef. » 57.44, » 4.92.

Dimethyläther, $C_{10}H_8O(S.CH_3)_2$.

In methylalkoholischer Lösung wurde aus 2.1 g Substanz, 0.46 g Natrium und überschüssigem Jodmethyl der Dimethyläther quantitativ erhalten. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, bildet er hellgelbe, glänzende, lichtbrechende Nadeln. Schmp. 104—105°.

0.0954 g Sbst.: 0.2107 g CO_2, 0.0542 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 0.2139 $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}OS_2$. Ber. C 60.44, H 5.92, S 26.92.
Gef. » 60.25, » 6.36, » 26.71.

Dibenzyläther, $C_{10}H_8O(S.CH_2.C_6H_5)_2$.

Aus dem Mercaptan mit der berechneten Menge Natrium und geringem Überschuß Benzylbromid in quantitativer Ausbeute gewonnen. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet er breite, gelbe Nadeln vom Schmp. 111.5—112.5°. Mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin lösen ihn die bekannten organischen Lösungsmittel leicht.

0.0768 g Sbst.: 0.2074 g CO_2, 0.0406 g H_2O. — 0.1146 g Sbst.: 0.1336 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{22}OS_2$. Ber. C 73.79, H 5.68, S 16.43.
Gef. » 73.65, » 5.92, » 16.02.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol: (0.1447 g Sbst., 11.83 g Benzol, 0.154° Depression. — 0.2012 g Sbst., 11.83 g Benzol, 0.221° Depression. — 0.3072 g Sbst., 11.83 g Benzol, 0.342° Depression).

$C_{24}H_{22}OS_2$. Ber. 390.3. Gef. 405.1, 392.5, 387.2.

Der Dibenzoylester, $C_{10}H_8O(S.CO.C_6H_5)_2$, wurde nach Schotten-Baumann hergestellt. Ausbeute quantitativ. Er wird aus siedendem Ligroin mit wenig Tierkohle gereinigt und aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle vom unscharfen Schmp. 125°. Leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig in Petroläther löslich.

0.0850 g Sbst.: 0.2142 g CO_2, 0.0340 g H_2O. — 0.1309 g Sbst.: 0.1429 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{18}O_3S_2$. Ber. C 68.85, H 4.34, S 15.33.
Gef. » 68.73, » 4.48, » 15.00.

Aufspaltung der Verbindung $C_{10}H_{10}OS_2$.

I. Durch alkoholisches Kali. 0.5 g Substanz in 10 ccm $^1/_2$-*n*. Kalilauge werden im Bombenrohr 4 Stunden auf 125° erhitzt. Unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung scheidet Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag ab, der nach dem Kochen mit Tierkohle aus

heißem Wasser in farblosen Krystallen erhalten wird und aus *p*-Toluylsäure besteht. (Schmelzpunkt einer Mischprobe.)

II. Durch alkolisches Ammoniak. 1.0 g der Verbindung wird mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks im Rohr 3 Stunden auf 140° erhitzt. Aus der klaren, braunen Lösung fällt Äther farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen und durch charakteristische Reaktionen als Rhodanammonium erkannt wurden. Außer diesem entsteht noch *p*-Tolyl-methyl-keton, das durch sein Dibromid vom Schmp. 99.5° identifiziert wurde.

III. Mit alkoholischer Salzsäure. Während 4 Stunden wurden 2 g Substanz mit 15 ccm alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr auf 125° erwärmt. Der Inhalt des Rohres wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst ging Äthylmercaptan über (Sdp. 35—36°), dessen Quecksilbersalz und leicht zersetzliches Bleisalz dargestellt wurden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und der Salzsäure ging bei 220° (743 mm) eine farblose Flüssigkeit über, die als *p*-Tolyl-methyl-keton erkannt wurde.

Einwirkung von Anilin auf die Verbindung $C_{10}H_{10}OS_2$.

2.1 g Mercaptan wird in 10 ccm frisch destillierten Anilins gelöst. Die klare Flüssigkeit scheidet rasch Krystalle ab, die sich jedoch in kurzer Zeit unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung wieder lösen. Nach einstündigem Erwärmen auf ungefähr 60° wird die rotbraune Lösung in Äther aufgenommen und das überschüssige Anilin durch Schütteln mit Salzsäure entfernt. Darauf werden der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Natronlauge und Fällen mit Mineralsäuren 2.3 g einer braunen, krystallinischen Substanz entzogen, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin und dann aus Essigäther-Petroläther in Form hellgelber, zu Rosetten vereinigter Nadeln erhalten wird, die bei 80.5—81.5° schmelzen.

0.1157 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{16}H_{15}OSN$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.29.

Neben diesem Körper entsteht, hauptsächlich bei längerem Erhitzen mit Anilin, eine bei 192.5—193° schmelzende, in roten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierende Verbindung, die Stickstoff und Schwefel enthält. Der Gehalt an Stickstoff beträgt 8.28 %. Mit Salzsäure erwärmt, spaltet sie Anilin ab, beim Erhitzen für sich entsteht Phenylsenföl.

0.1229 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 738 mm).

Gef. N 8.28.

II. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf α-Thienyl-methyl-keton.

Darstellung der Verbindung $C_7H_6OS_3$.

Auf dem schwach siedendem Wasserbade werden 12.6 g α-Thienyl-methyl-keton, 20 g Schwefelkohlenstoff und 40 g gepulvertes Ätzkali einige Stunden bis zur Abscheidung von braunroten Massen erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird so lange sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, bis er farblos abläuft und überschüssiges Keton und Harz entfernt sind. Der Schwefelkohlenstoff wird schließlich durch mehrstündiges Durchleiten eines kräftigen, trocknen Luftstroms völlig beseitigt. Hierauf wird das braune Produkt in Eiswasser gelöst und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein brauner Niederschlag gefällt wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr 8 g. Diesem wird durch Extraktion im Soxhlet mit siedendem Petroläther die reine Substanz entzogen. Sie bildet gelbe Blättchen, die in ihren Eigenschaften den Produkten aus Acetophenon und *p*-Tolylmethylketon ähnlich sind. Schmp. 90–91°.

0.0842 g Sbst.: 0.1289 g CO_2, 0.0240 g H_2O.

$C_7H_6OS_3$. Ber. C 41.53, H 2.99.
Gef. » 41.75, » 3.19.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol: 0.0939 g Sbst., 11.90 g Benzol, 0.197° Depression. — 0.1647 g Sbst., 11.90 g Benzol, 0.342° Depression.

$C_7H_6OS_3$. Mol.-Gew. Ber. 202.3. Gef. 204.3, 206.4.

Dimethyläther, $C_7H_4OS(S.CH_3)_2$.

Aus dem Mercaptan mit der berechneten Menge Natrium und überschüssigem Jodmethyl in quantitativer Ausbeute dargestellt. Aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert, bildet der Äther derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 96.5°. Leicht löslich in Benzol, Essigäther, Chloroform und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther.

0.0919 g Sbst.: 0.1582 g CO_2, 0.0356 g H_2O. — 0.0939 g Sbst.: 0.1629 g CO_2, 0.0359 g H_2O. — 0.0815 g Sbst.: 0.2472 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}OS_3$. Ber. C 46.9, H 4.38, S 41.78.
Gef. » 46.95, 47.31, » 4.34, 4.28, » 41.67.

Dibenzoylverbindung $C_7H_4OS(S.CO.C_6H_5)_2$.

Quantitativ nach Schotten-Baumann gewonnen. Die Verbindung wird aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert und schließlich durch Umlösen aus Essigäther-Petroläther rein erhalten. Dünne, gelbe, verfilzte, bei geringer Reibung stark elektrische Nadeln. Schmp. 118.5°. In den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.2747 g CO_2, 0.0403 g H_2O. — 0.1328 g Sbst.: 0.2223 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_3S_3$. Ber. C 61.42, H 3.44, S 23.45.
Gef. » 61.21, » 3.68, » 23.00.

Aufspaltung der Verbindung $C_7H_6OS_3$.

I. Durch alkoholisches Kali. 1.0 g Substanz wird in 10 ccm $^1/_2$-*n*. Kalilauge 4 Stunden im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Beim Ansäuern fällt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der, durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt, sich als α-Thiophen-carbonsäure erwies. Durch Vergleich mit einer auf synthetischem Wege gewonnenen reinen Säure wurde dies sicher gestellt.

II. Durch alkoholisches Ammoniak. Im Bombenrohr werden bei 140° 2 g Substanz mit 10 ccm alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden erhitzt. Beim Versetzen des Rohrinhalts mit Äther krystallisierte Rhodanammonium aus. Nach dem Verdampfen des Filtrats resultiert stark verschmiertes α-Thienyl-methyl-keton, charakterisiert durch sein Verhalten gegen Isatin und Schwefelsäure.

III. Mit alkoholischer Salzsäure. Im zugeschmolzenen Rohr werden 2.0 g Substanz mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure 4 Stunden auf 130° erwärmt und die entstandene braune Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Äthylmercaptan, Alkohol, Salzsäure und eine bei 211° (745 mm) siedende, farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die die typischen Reaktionen des α-Thienyl-methyl-ketons gab.

Anhang.

Ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Konstitution $R.CO.CH:C<^{SH}_{SH}$ der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Methylarylketone erhaltenen Verbindungen ist die Spaltbarkeit des Äthylenäthers der Verbindung $C_9H_8OS_2$ bei der Reduktion, wobei außer Äthyl-phenyl-keton das bekannte Äthylenmercaptan entsteht:

$$C_6H_5.CO.CH:C\begin{matrix}\diagup S.CH_2\\ \quad\;\,\vdots\\ \diagdown S.CH_2\end{matrix} + 6\,H = C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + \begin{matrix}CH_2.SH\\ \vdots\\ CH_2.SH\end{matrix}.$$

Hierdurch wird das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5.CO.\dot{C}.\dot{C}.$ und zweier Sulfhydryle bewiesen. In analoger Weise erhält man aus dem Propylenäther, $C_6H_5.CO.CH:C<^{S.CH_2}_{S.CH_2}>CH_2$, Trimethylenmercaptan.

Äthylenäther, $C_6H_5.CO.CH:C\begin{matrix}\diagup S.CH_2\\ \quad\;\,\vdots\\ \diagdown S.CH_2\end{matrix}$

(2-Phenacyliden-trimethylen-1.3-disulfid).

10.0 g Mercaptan $C_9H_8OS_2$ werden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in Alkohol und 1.9 g Äthylenbromid in äthylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Wasser gefällte rotgelbe Öl erstarrt in Kochsalz-Eis-Mischung.

Aus siedendem Ligroin bildet der Äther lange, hellgelbe, oft kammartig aneinander gelagerte Nadeln vom Schmp. 80°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute quantitativ. In konzentrierter Salpetersäure löst er sich mit blau- bis kirschroter Farbe; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefgelb und gibt beim Überschichten selbst mit stark verdünnter Salpetersäure eine tiefrote Zone.

0.1285 g Sbst.: 0.2792 g CO_2, 0.0527 g H_2O.

$C_{11}H_{10}OS_2$. Ber. C 59.40, H 4.54.

Gef. » 59.26, » 4.70.

Spaltung des Äthers: 2.2 g Substanz werden mit Zinkstaub und Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf längere Zeit zum Sieden erhitzt. Das in der Vorlage befindliche Wasser enthält ein aromatisch riechendes Öl, das ausgeäthert wird. In wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Lösung versetzt, schieden sich nach mehrstündigem Stehen glänzende, farblose Blättchen ab, die bei 172.5° und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 174.5° schmolzen und sich als das von Stobbe[1]) beschriebene Semicarbazon des Propiophenons erwiesen[2]).

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, nach Entfernung des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Mit den Wasserdämpfen ging eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit über, die nach verschiedenen Reaktionen als Äthylenmercaptan erkannt wurde[3]).

Zum Vergleich wurde dieses Mercaptan nach der Methode von Fassbender[4]) hergestellt. Eine in der Literatur unseres Wissens nicht erwähnte Reaktion auf Äthylenmercaptan ist folgende:

Spuren von Äthylenmercaptan reagieren mit konzentrierter Schwefelsäure unter Abscheidung eines weißen Niederschlags (vermutlich Sulfid) und Reduktion der Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit in der Kälte, schnell beim Erwärmen wird die Lösung grünlich, dann blau, geht bei weiterem vorsichtigen Erwärmen in tiefgrün über und wird schließlich braun.

Propylenäther, $C_6H_5.CO.CH:C{<}{{S.CH_2}\atop{S.CH_2}}{>}CH_2$

(2-Phenacyliden-tetramethylen-1.3-disulfid).

Aus dem Mercaptan $C_9H_8OS_2$ mit Trimethylenbromid in analoger Weise wie der Äthylenäther hergestellt. Aus Ligroin als derbe, gelbe, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom

[1]) A. **321**, 103.

[2]) Den von Blaise (C. r. **133**, 1218) angegebenen Schmp. 182° haben wir nicht erhalten können.

[3]) J. **1862**, 424; A. **36**, 322. [4]) B. **20**, 461 [1887].

Schmp. 52—53° erhalten. Gibt mit Salpetersäure die gleichen Farbenreaktionen wie das Äthylenderivat.

Die Aufspaltung mit alkalischen Reduktionsmitteln verläuft in analoger Weise wie beim Äthylenäther. An Stelle von Äthylen- entsteht hier Trimethylenmercaptan[1]), dessen Eigenschaften mit den in der Literatur erwähnten völlig übereinstimmen.

0.1168 g Sbst.: 0.2599 g CO_2, 0.0540 g H_2O.

$C_{12}H_{12}OS_2$. Ber. C 60.96, H 5.12.

Gef. » 60.69, » 5.17.

Die Versuche werden fortgesetzt.

224. Julius Schmidlin: Erklärung für die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 2. Juni 1911.)

Chinon und Chlorwasserstoff bilden zusammen Chlorhydrochinon. Diese Beobachtung Wöhlers[2]) hat Städeler[3]) ergänzt, indem er zuerst als Zwischenprodukt chlorfreies, gewöhnliches Chinhydron isolierte. Städeler[4]) gab die richtige, wenig beachtete Erklärung für die Entstehung des Chinhydrons: Chinon addiert Chlorwasserstoff und gibt zuerst Chlorhydrochinon, das sich mit überschüssigem Chinon verbindet, »wobei ein Zerfallen in die beiden niederen Wasserstoffverbindungen des Chinons uud Chlorchinons stattfindet.«

Unbeantwortet blieb dabei jedoch die interessante Frage, auf welchem Wege das im intermediär gebildeten Chinhydron enthaltene Hydrochinon schließlich in Chlorhydrochinon umgewandelt werde. Die Ausbeute an Chlorhydrochinon ist späteren Untersuchungen von Levy und Schultz[5]) zufolge fast quantitativ.

Wichelhaus[6]) hat zuerst gezeigt, daß Chinon die substituierten Hydrochinone oxydiert, und daß umgekehrt auch substituierte Chinone auf Hydrochinon oxydierend wirken können. Trotzdem hat Wichelhaus[7]) unter gänzlichem Verzicht auf die früher von Städeler für die Chinhydronbildung gegebene Erklärung, angenommen, daß Chinon

[1]) B. **32**, 1368 [1899]. [2]) A. **51**, 155 [1844]. [3]) A. **69**, 308 [1849].
[4]) A. **69**, 308 [1849]. [5]) A. **210**, 137 [1881]. [6]) B. **12**, 1503 [1879].
[7]) B. **12**, 1504 [1879].

aus der Salzsäure Chlor freimache, welche dann auf das Hydrochinon substituierend einwirke:

$$O:C_6H_4:O + 2HCl = HO.C_6H_4.OH + Cl_2,$$
$$HO.C_6H_4.OH + Cl_2 = HO.C_6H_3Cl.OH + HCl.$$

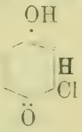
Diese Auffassung scheint aber nicht vereinbar mit der beobachteten fast totalen Umwandlung alles Chinons in Chlorhydrochinon, wenn man bedenkt, daß beispielsweise in Chloroformlösung anfänglich neben dem von Michael und Cobb[1]) kürzlich isolierten Chlorchinon fast ausschließlich Chinhydron entsteht, und daß das während dieser Zeit in Freiheit gesetzte Chlor durch den raschen Salzsäurestrom zum größten Teil fortgeführt würde.

Auch Posner[2]) hat das Auftreten von freiem Chlor bei dieser Reaktion bezweifelt. Michael und Cobb[3]) nehmen deshalb neuerdings an, daß zuerst ein hypothetisches Polymolekül $\underbrace{2\ \text{Chinon} + HCl}$ entstehe, das beim Zerfall das Halogen in nascierendem Zustand abgeben soll, in dem es nicht wie das freie Chlor addiert wird, sondern auf das Chinon substituierend einwirken soll. Die Thielesche[4]) Theorie der glatten Addition von Chlorwasserstoff an Chinon berücksichtigt die entstehenden Zwischenprodukte Chinhydron und Chlorchinon nicht, deshalb wurde sie von Michael[5]) bekämpft. Die andere wichtige Frage, wie diese Zwischenprodukte schließlich quantitativ in Chlorhydrochinon übergehn, wurde von Michael nicht berührt[6]).

---

[1]) J. pr. [2] 82, 298 [1910]. [2]) A. 336, 109 [1904].
[3]) J. pr. [2] 82, 298 [1910]. [4]) A. 306, 133 [1899].
[5]) J. pr. [2] 68, 509 [1903]; 79, 423 [1909]; 82, 297 [1910].
[6]) Die Erklärung für diese Reaktion wurde von mir in der Sitzung der Schweizer Chemischen Gesellschaft in Freiburg am 25. Februar 1911 vorgetragen und ist im Auszug in den Arch. Sc. phys. nat. Genève (31, 255 [1911]) und in der Chem.-Ztg. vom 25. März (35, 324 [1911]) bereits veröffentlicht worden.

In einer soeben erschienenen Abhandlung (J. pr. [2] 83, 478 [1911]) gelangt Posner zu einer Erklärung, die von der meinigen darin abweicht, daß in der ersten Phase statt Chlorhydrochinon das Additionsprodukt



oxydiert wird.

Die Endphase wird von Posner folgendermaßen dargestellt:

Halogenchinon + Hydrochinon = Halogenchinhydron,
Halogenchinhydron + HlgH = 2 Halogenhydrochinon.

Posner nimmt dabei offenbar an, daß das Halogenchinhydron sich aus unveränderem Halogenchinon und Hydrochinon aufbaut, denn er erwähnt

Die Reaktion zwischen Chinon und Salzsäure läßt sich nur verstehen durch Berücksichtigung der schon von Wichelhaus[1]), Biltris[2]) und Valeur[3]) studierten gegenseitigen Verdrängung der Chinone aus ihren Hydrochinonen, die zu Gleichgewichtszuständen führt, beispielsweise zwischen Chinon, Chlorchinon, Hydrochinon und Chlorhydrochinon:

$$O:C_6H_4:O + HO.C_6H_3Cl.OH \rightleftharpoons HO.C_6H_4.OH + O:C_6H_3Cl:O.$$

Man muß demnach annehmen, daß Chlorwasserstoff sich zunächst an Chinon addiert und daß das entstandene Chlorhydrochinon sich sofort umsetzt zu Chlorchinon und Hydrochinon. Das Gleichgewicht wird durch die Ausscheidung des Hydrochinons in Form von schwerlöslichem chlorfreiem Chinhydron gestört, bis alles freie Chinon in Chinhydron und Chlorchinon umgewandelt ist:

$$O:C_6:H_4:O + HCl = HO.C_6H_3Cl.OH,$$

$$O:C_6H_4:O + HO.C_6H_3Cl.OH \rightleftharpoons O:C_6H_3Cl:O + HO.C_6H_4.OH,$$

$$O:C_6H_4:O + HO.C_6H_4.OH = \underbrace{O:C_6H_4:O}\ldots\underbrace{HO.C_6H_4.OH}.$$

Im weiteren Reaktionsverlauf wirkt Chlorwasserstoff nunmehr auch auf das im Chinhydron gebundene Chinon ein unter Bildung von Hydrochinon und Chlorhydrochinon:

$$\underbrace{O:C_6H_4:O}\ldots\underbrace{HO.C_6H_4.OH} + HCl$$

$$= HO.C_6H_3Cl.OH + HO.C_6H_4.OH.$$

Das Hydrochinon endlich wird durch das Chlorchinon zu Chinon zurückoxydiert nach der nunmehr umgekehrten reversiblen Gleichung:

$$HO.C_6H_4.OH + O:C_6H_3Cl:O \rightleftharpoons O:C_6H_4:O + HO.C_6H_3Cl.OH$$ [4]).

---

nichts von einer möglichen Oxydation des Hydrochinons durch das Halogenchinon, sondern er läßt dieses Halogenchinhydron unter Aufnahme von Halogenwasserstoff direkt in zwei Moleküle Halogenhydrochinon übergehen.

Das fehlende Moment in der Erklärung von Posner scheint mir aber gerade in der von mir auch experimentell bewiesenen, teilweisen Rückoxydation des Hydrochinons zum Chinon zu liegen. Das obige Halogenchinhydron könnte als lockere Molekülverbindung kein anderes Verhalten gegen Halogenwasserstoff zeigen als die getrennten Komponenten; es müßten also Hydrochinon und Dihalogenhydrochinon entstehen. Nur die Oxydation des Hydrochinons durch das Chlorchinon erklärt die Entstehung von zwei Molekülen Chlorhydrochinon.

[1]) B. 12, 1503 [1879]. [2]) Bl. Acad. roy. Belg. [3] 35, 44 [1898].

[3]) A. ch. [7] 21, 551 [1900].

[4]) Bei allen diesen Reaktionen wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die chinoiden und hydrochinoiden Komponenten immer als Chinhydrone vorliegen, die ihre Zusammensetzung ändern.

Für den quantitativen Verlauf auch dieser letzten Phase sorgt die Addition von Chlorwasserstoff, welche dem Gleichgewicht fortwährend Chinon entzieht und in Chlorhydrochinon umwandelt:

$$O:C_6H_4:O + HCl = HO.C_6H_3Cl.OH.$$

Die Thielesche Theorie ist somit ganz zutreffend. Der Hauptvorgang besteht in einer glatten Addition von Chlorwasserstoff; erst sekundär entsteht Chinhydron. das schließlich ebenfalls in Chlorhydrochinon umgewandelt wird. Die Schwerlöslichkeit des Chinhydrons ist die Ursache für diese Nebenreaktion, die bei Chinonen, welche keine Chinhydrone bilden, ausbleiben muß.

Bei der Einwirkung des Bromwasserstoff auf Chinon vermag das gebildete Bromchinon noch ein Molekül Bromwasserstoff zu addieren. Das entstandene Dibrom-hydrochinon wird dann vom Chinon zu Dibromchinon oxydiert, das nun genau so weiter reagiert, wie es in obiger Erklärung für das Chlorchinon angenommen wird.

Beim Vermischen von gesättigten Lösungen von Chinon und Chlorhydrochinon, wie auch beim Vereinigen der Lösungen von Chlorchinon und Hydrochinon bildet sich zunächst ein Gleichgewicht, aus dem das schwerlösliche chlorfreie Chinhydron zuerst ausscheidet. Man erhält so bei Verwendung gesättigter Lösungen in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform gewöhnliches Chinhydron, das mit wenig halogenhaltiger Substanz verunreinigt ist. Für die Umsetzung zwischen Hydrochinon und Chlorchinon eignet sich am besten Wasser, weniger gut Alkohol und Äther als Lösungsmittel; die Umsetzung zwischen Chlorhydrochinon und Chinon läßt sich in ätherischer oder besser in Chloroformlösung zeigen.

Die Oxydation des Chlorhydrochinons durch Chinon hat Wichelhaus schon durch Versuche demonstriert; ich möchte im nachstehenden Versuch auch die Umkehrung dieser Reaktion zeigen.

Hydrochinon + Chlor-chinon: Zu 4.4 g Hydrochinon, gelöst in 150 ccm Wasser, läßt man 1 g Chlorhydrochinon, gelöst in 200 ccm Wasser, unter Umrühren zufließen. Nach 5 Minuten beginnt die Krystallabscheidung; nach 15 Minuten wird abfiltriert. 0.75 g Chinhydron vom Schmp. 172—173° mit einem Halogengehalt von 1.10% Chlor. 0.6325 g Sbst.: 0.0280 g AgCl.

Ein ähnlicher Versuch, aber in ätherischer Lösung, ergab 0.6 g Chinhydron vom Schmp. 170° und mit 1.85% Chlor. 0.4663 g Sbst.: 0.0350 g AgCl.

Chlor-hydrochinon + Chinon: Zu 4 g Chinon, gelöst in 60 ccm Chloroform, läßt man unter Umrühren 1 g Chlorhydrochinon, in 150 ccm Chloroform gelöst, zufließen. Nach 7 Minuten beginnt die Krystallabscheidung, nach 15 Minuten wird abfiltriert. 0.66 g Chinhydron vom Schmp. 173° und mit 1.57% Chlor. 0.5100 g Sbst.: 0.0324 g AgCl.

Ein ähnlicher Versuch in ätherischer Lösung ergab 0.6 g Chinhydron vom Schmp. 168° und mit 1.72% Chlor. 0.4837 g Sbst.: 0.0338 g AgCl.

Aus diesen Versuchen folgt, daß es unmöglich ist, wie schon Wichelhaus[1]) festgestellt hat, durch Zusammenbringen von gechlorten Hydrochinonen mit Chinon ein reines, individuelles, substituiertes Chinhydron als Reaktionsprodukt zu erhalten.

Ling und Baker[2]) haben aber trotzdem ein Chlorchinhydron vom Schmp. 138—142° (erhalten durch Eindunsten einer Chloroformlösung von molekularen Mengen von Chinon und Chlorhydrochinon) beschrieben und ferner ein isomeres Chlorchinhydron vom Schmp. 132—133°, aus Chlorchinon und Hydrochinon. Beide Substanzen sind aber Gemische, deren Schmelzpunkt je nach der Art der Darstellung und des Lösungsmittels sich ändert. Nach Ling und Baker gehen beide isomere Chlorchinhydrone beim Kochen mit Petroläther vollständig in das am schwersten lösliche Chinhydron und in das am leichtesten lösliche Dichlorchinhydron über.

Auch bei allen andern Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen, bei denen die Hydrochinon-Komponente von der Chinon-Komponente verschieden ist, bleibt die Möglichkeit offen, daß infolge innerer Oxydation zwei Chinone und zwei verschiedene Hydrochinone entstehen, die ein Gemisch von vier verschiedenen Chinhydronen bilden können.

Chinon und Chlorhydrochinon ergeben in wäßriger, alkoholischer, ätherischer und Chloroformlösung als Produkt einer derartigen inneren Oxydation gewöhnliches chlorfreies Chinhydron. Verwendet man aber ein Lösungsmittel, mit kleiner Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Benzol, in welchem die Umsetzung sehr langsam verläuft, so läßt sich zuerst das aus den ursprünglichen Komponenten Chinon und Chlorhydrochinon aufgebaute Chinhydron abscheiden. Erwärmt man nun dieses Gemisch und bringt die abgeschiedenen Krystalle von unreinem Chlorchinhydron wieder in Lösung, so findet die Umsetzung statt, und es krystallisiert nunmehr beim Erkalten der Benzollösung chlorfreies Chinhydron aus.

Zu 2 g Chinon, in 50 ccm trockenem Benzol gelöst, werden 0.6 g Chlorhydrochinon, in 200 ccm Benzol gelöst, unter raschem Turbinieren hinzugefügt. Nach 5 Minuten beginnt die Krystallausscheidung, nach 15 Minuten wird abfiltriert.

0.3 g unreines Chlorchinhydron vom Schmp. 140° und mit 11.01 % Chlor (ber. für $C_{12}H_9O_4Cl$: 14.05 % Cl). 0.2461 g Sbst.: 0.1095 g AgCl.

Nach zweistündigem Stehen wurde abermals filtriert. 0.13 g unreines Chinhydron vom Schmp. 169° und mit 2.12 % Chlor. 0.1036 g Sbst.: 0.0089 g AgCl.

Derselbe Versuch wie oben, ergab nach dem Wiederauflösen der zuerst abgeschiedenen Krystalle durch kurzes Erwärmen eine Abscheidung von ge-

[1]) B. **12**, 1501 [1879]. [2]) Soc. **63**, 1314 [1893].

wöhnlichem Chinhydron vom Schmp. 171° und mit 1.42 % Chlor. 0.4052 g Sbst.: 0.0234 AgCl.

Die Angaben in der Literatur über die Farbe des Chlorchinons bedürfen einer Richtigstellung. Chlorchinon ist nicht gelbrot[1]), sondern hellcitrongelb gefärbt, die Einführung des Chlors in das Chinon wirkt also hypsochrom. Die Strichfarbe des Chinhydrons ist blauviolett, die des Dichlorchinhydrons stark rotstichig violett.

---

225. L. Marchlewski und J. Marszałek: Über die chemische Natur des Allochlorophylls.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juni 1911.)

Bekanntlich war Stokes der erste, der auf die Anwesenheit zweier grüner Farbstoffe in Blättern höherer Pflanzen hindeutete. Dieser Befund wurde später von Sorby bestätigt; L. Marchlewski und C. A. Schunck bemühten sich dann, die Methode des letztgenannten Forschers soweit zu verbessern, daß eine genaue optische Charakterisierung des Chlorophylls ermöglicht wurde, und zwar in Kombination mit einer von Hartley ersonnenen Methode zur Abscheidung des sog. gelben Chlorophylls, welches sich nach Marchlewski und Schunck als ein Gemisch des Sorbyschen bezw. Stokesschen zweiten grünen Chlorophylls mit gelben Farbstoffen erwies. Dieser zweite grüne Farbstoff wurde von dem einen von uns Allochlorophyll genannt. Die Anwesenheit dieses Farbstoffs in Chlorophylllösungen, welche aus frischem Material hergestellt wurden, ließ darauf schließen, daß er nicht ein Kunstprodukt darstellt, sondern in den Pflanzen präformiert vorliegt. Die Ansichten von Stokes wurden dann von Tswett bestätigt und zwar mit Hilfe einer Methode, welche die Anwendung irgend welcher Chemikalien ausschließt und daher für die Frage nach der Präexistenz des Allochlorophylls im Blatte besonders ausschlaggebend war[2]). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider grünen Farbstoffe sind sich so ähnlich, daß es zunächst zweifelhaft erschien, ob eine Trennung und gesonderte Untersuchung möglich sein würde. Dieses Ziel ist auch heute nicht erreicht, wenigstens nicht in Bezug auf das Allochlorophyll, denn obwohl theo-

---

[1]) Grünling, J. 1883, 1004. Hdbch. Beilstein III, 332.

[2]) Vergl. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Blutfarbstoff-Chemie. Braunschweig 1909.

retisch die Methode von Tswett das angestrebte Ziel erreichbar macht, ist es zweifelhaft, ob sie die Darstellung der größeren, zur chemischen Untersuchung notwendigen Mengen ermöglichen wird. Trotzdem gelingt es, über die Natur des Allochlorophylls nähere Auskunft zu erhalten, und zwar gestützt auf Versuche, welche der eine von uns früher mit H. Malarski[1]) bekannt machte. Die Genannten beobachteten, daß das Rohchlorophyllan, welches aus Chlorophyllösungen, welche beide grüne Farbstoffe enthalten, das Chlorophyll und das Allochlorophyll, dargestellt wird, aus zwei Komponennten besteht, von denen die eine in alkoholischer Lösung mit $Zn(OH)_2$ bei Anwesenheit von Kohlensäure weit schneller reagiert als die zweite, und da die gebildete Zinkverbindung der ersten Komponente in Alkohol leicht löslich ist, während die mit Zink nicht verbundene zweite Komponente in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, so läßt sich die Isolierung dieser letzteren verwirklichen. Sie steht in derselben Beziehung zum Allochlorophyll wie Chlorophyllan zum Chlorophyll selbst und erhielt daher den Namen Allochlorophyllan. Die geschilderte Methode zur Trennung des Allochlorophyllans vom Chlorophyllan war jedoch insofern nicht einwandsfrei, als es nicht ausgeschlossen war, daß die langdauernde Behandlung des Rohchlorophyllans mit $Zn(OH)_2$ gewisse Veränderungen in dem großen Molekül verursachen konnte. Diese Veränderungen mußten besonders bei solchem Pflanzenmaterial ins Gewicht fallen, welches nur wenig Allochlorophyll enthielt, bei welchem also die Überführung des Chlorophyllans in die Zinkverbindung naturgemäß viel mehr Zeit in Anspruch nehmen mußte. Bei dem Pflanzenmaterial, welches dem einen von uns und Malarski zur Verfügung stand, war es notwendig, 5 g des Rohchlorophyllans während zweier Arbeitstage in alkoholischer Lösung mit $Zn(OH)_2$ zu behandeln, ehe das gewonnene Allochlorophyllan optisch rein erschien. Dank dem Zuvorkommen von Freunden aus der Ukraina in Ruß. Polen sind wir im vorigen Jahre in den Besitz von Pflanzenmaterial gelangt, welches zur Darstellung des Allochlorophyllans ganz außerordentlich geeignet ist. Es sind dies ebenfalls Blätter des Ahorns. Das Rohchlorophyllan dieser Blätter war so reich an Allochlorophyllan, daß die Anwesenheit des letzteren bereits spektroskopisch in Lösungen des Rohchlorophyllans nachgewiesen werden konnte. Die Verknüpfung des Chlorophyllans dieses Rohchlorophyllans mit Zink kann infolgedessen in weit kürzerer Zeit bewerkstelligt werden, wodurch das Allochlorophyllan nicht so lange der schädlichen Einwirkung des Zinkoxydhydrats ausgesetzt ist. Aus 20 g des Rohchlorophyllans gewannen wir 5.764 g Allochlorophyllan, wenn insgesamt 26.5 kg Pflanzenmaterial verwendet wurden.

[1]) Bio. Z. **21**, 529 [1909]; **27**, 253 [1910].

Die weitere Reinigung des Allochlorophyllans geschah nach der früher angegebenen Art.

Die nähere Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab einen Gehalt von 3 % Methoxyl, also mehr als in den früher von Marchlewski und Malarski untersuchten Präparaten, in welchen nur 2 % Methoxyl gefunden wurde. Es zeigt sich demnach, daß die lange dauernde Einwirkung des $Zn(OH_2)$ sicher die Abspaltung eines Teils der Methoxylgruppen veranlaßt hat, und es ist daher auch nicht sicher, ob der jetzt ermittelte Wert den tatsächlichen Verhältnissen des unveränderten Allochlorophyllans entspricht. Weit wichtiger als die Methoxylfrage ist jedoch die Phytol-Frage in Bezug auf das Allochlorophyllan, also auch seine Muttersubstanz, das Allochlorophyll. Durch die Verseifung der uns jetzt zu Gebote stehenden Präparate konnte diese Frage endgültig entschieden werden, das Resultat lautet: Allochlorophyllan ist phytolhaltig, und zwar enthält es 31.80 % Phytol, also nicht viel weniger als diejenigen Präparate von Rohchlorophyllan, welche Willstätter[1]) und seine Mitarbeiter für frei von Verunreinigungen und frei von dem Spaltungsprodukte des in den Blättern im natürlichen Zustande nicht vorhandenen krystallisierbaren Chlorophylls erklärten. Dieser Umstand zeigt, warum die vom letztgenannten Forscher untersuchten Chlorophyllane verschiedener Pflanzen in Bezug auf Phytol eine konstante Zusammensetzung aufweisen; er beweist aber auch, daß die Konstanz der Phytolzahl nicht für die Einheitlichkeit des Chlorophyllans spricht.

Weiterhin konnte ermittelt werden, daß das Allochlorophyllan eine sehr veränderliche Substanz ist. Im trocknen Zustande auf 105° erhitzt, ändert sie ihre Eigenschaften ganz beträchtlich. Während die Allochlorophyllansäuren, welche durch Verseifung des im Vakuum getrockneten Allochlorophyllans entstehen, in Äther löslich sind, sind die Verseifungsprodukte des bei höheren Temperaturen getrockneten Produkts unlöslich. Die Allochlorophyllansäuren sind kirschrot gefärbte Substanzen und zeigen ein ganz anderes spektrales Verhalten als die Chlorophyllansäuren, welche grün bezw. olivgrün gefärbt sind.

Das Allochlorophyllan läßt sich mit Zink vereinigen, wenn man seine alkoholische Lösung mit Zinkacetat erwärmt. Das in dieser Weise gebildete »Zink-Allochlorophyll« ist dem früher von dem einen von uns beschriebenen »Zinkchlorophyll« ganz analog, aber es weist ein etwas anderes spektrales Verhalten auf, welches dem des Allochlorophylls entspricht. Wie das Zink-Chlorophyll, so kann auch

[1]) A. **371**, 1 [1909]; 378, 1 [1910].

das Zink-Allochlorophyll durch die Behandlung mit Alkalien in eine dem Alkachlorophyll entsprechende Verbindung übergeführt werden. Die Spaltungsprodukte beider Verseifungsprodukte unterscheiden sich sehr bedeutend; während »Allo-Zinkchlorophyll« unter der Behandlung von konzentrierter Salzsäure viel einer Substanz gibt, welche sich optisch wie Phyllotaonin verhält, gibt die entsprechende Allochlorophyll-Kombination unter analogen Verhältnissen keine solche Substanz. Es ist daher fraglich, ob Allochlorophyll beim weiteren Abbau Phylloporphyrine liefern wird.

Das Allochlorophyll hat mit dem Chlorophyll so weit Ähnlichkeit, als es höchstwahrscheinlich wenigstens zwei Carboxylgruppen enthält, von denen eine als Methylestergruppe vorliegt, die andere mit dem Phytolrest in Verbindung steht. Der farbige Kern ist aber in beiden Farbstoffen sehr bedeutend verschieden.

Es ist sehr gut möglich, daß die von Willstätter entdeckte Chlorophyllase auch das Phytol des Allochlorophylls abspalten und dann den farbigen Spaltungsteil verestern kann. Unter dieser Annahme wird die letzthin gemachte Behauptung von Tswett[1]), das krystallisierte Chlorophyll sei ein Gemisch, wahrscheinlich.

Eine genauere Beschreibung der obigen Resultate wird an anderer Stelle erfolgen.

Krakau, den 31. Mai 1911.

---

226. C. Willgerodt und Rudolph Schloß: Über Ortho- und Meta-Jod-*p*-kresolmethyläther und einige Derivate mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

Beide Jod-*p*-kresolmethyläther werden in einfachster Weise dadurch erhalten, daß man äquimolekulare Mengen von Chlorjod und *p*-Kresolmethyläther in Eisessig löst, mischt und so lange am Rückflußkühler kocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört. Bei Verwendung von 12 g des Äthers ist die Umsetzung in etwa $^3/_4$ Stunden vollendet. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen und so lange mit einer Lösung von schwefliger Säure durchgeschüttelt, bis die sich ausscheidenden Substanzen nur noch gelblich erscheinen. Die entstandenen Jodäther ballen sich dabei zu einem mit Krystallen durchsetzen Ölkuchen zusammen, der noch so lange mit schwefliger Säure

---

[1]) B. 43, 3620 [1910].

zu behandeln ist, bis die Farbe verschwindet. — Um das Öl von der festen Substanz zu trennen, löst man das Gemenge in verdünntem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert dann der feste Stoff in weißen Blättchen aus, während das Öl in Lösung bleibt. — Zur Reinigung wurde das Öl mit Wasserdampf überdestilliert, in Äther aufgenommen, mit schwefliger Säure behandelt und schließlich nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Es erwies sich als der von Schall und Dralle[1]) auf ganz anderem Wege dargestellte, bei 237—238° siedende *o*-Jod-*p*-krosol-methyläther, $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(J^{(2)})(CH_3)^{(4)}$.

Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte, feste Verbindung bildet weiße, rhombische Blättchen; sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 75°. Durch Analysen wurde festgestellt, daß ihr die Formel C_8H_9OJ zukommt, daß in ihr also der noch nicht bekannt gewordene *m*-Jod-*p*-kresol-methyläther, $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(J)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$, vorliegt.

C_8H_9OJ. Ber. C 38.70, H 3.66, J 51.19.
Gef. » 39.28, » 3.83, » 51.00.

Bei Versuchen, diese Jodäther in Verbindungen mit mehrwertigem Jod überzuführen, ergab sich, daß das *o*-Jodidchlorid sehr hinfällig und schwierig weiter zu verarbeiten ist. Das *m*-Jodidchlorid dagegen ist beständiger und läßt sich leicht in die entsprechende Jodosoverbindung überführen.

p-Kresolmethyläther-*o*-jodidchlorid,
$C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(JCl_2)^{(2)}(CH_3)^{(4)}$.

Leitet man unter Eiskühlung in eine Ligroinlösung des *o*-Jod-*p*-kresolmethyläthers Chlor ein, so fällt das Jodidchlorid fast sofort in Form gelber Nadeln aus, die rasch abzufiltrieren, abzupressen und baldmöglichst zu titrieren sind, weil sie sich schon innerhalb einiger Minuten unter Rückbildung der Jodverbindung zersetzen. Durch die rasche Chlorabgabe konnten keine stimmenden Analysen erhalten werden; es wurden 4—7 % Chlor zu wenig gefunden. Da Chloroform und Äther das Jodidchlorid leicht lösen, so können diese Lösungsmittel bei seiner Darstellung nicht verwendet werden.

Phenyl-*p*-kresolmethyläther-*o*-jodiniumjodid,
$(C_6H_5)(J^{(2)}.J)C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}$.

Zur Darstellung vorstehender Verbindung wurde 1 g Jodidchlorid mit 1.5 g Quecksilberdiphenyl unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser innig verrieben und das teigartige Gemenge mit Wasser einige Stunden

[1]) B. **17**, 2533 [1884].

in einem Schüttelapparat durchgeschüttelt. Das dabei entstandene Phenylquecksilberchlorid wurde abfiltriert und die Lösung des Jodiniumchlorids mit Jodkalium versetzt; dabei fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Zusammenballen abfiltriert wurde. Aus Alkohol krystallisiert das Jodiniumjodid in gelblich weißen Nadeln, die sich am Lichte etwas dunkler färben; sein Schmelzpunkt liegt bei 181°. In organischen Lösungsmitteln ist es nur schwer löslich.

$C_{14}H_{14}OJ_2$. Ber. J 56.17. Gef. J 56.03.

p-Kresolmethyläther-*m*-jodidchlorid,
$C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(JCl_2)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$.

Zur Darstellung dieses Jodidchlorids löse man je 1 g des festen *m*-Jod-*p*-kresolmethyläthers in etwa 5 ccm Ligroin und leite unter Eiskühlung Chlor in die Lösung. Schon nach einigen Minuten scheidet sich dann das Jodidchlorid in Form orangegelber, verfilzter Nädelchen ab, die abfiltriert und mit Ligroin nachgewaschen werden.

Das *m*-Jodidchlorid ist so beständig, daß es sich auf einem Tonteller mehrere Tage lang hält und sogar durch Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden kann. In Chloroform, Eisessig und Äther löst es sich leicht, in Ligroin dagegen sehr schwer. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 58—60°.

Beim Titrieren dieser Verbindung mit $^1/_{10}$-*n*. Natriumthiosulfatlösung wurden 21.51 % statt 22.23 % Chlor gefunden.

m-Jodoso-*p*-kresolmethyläther, $C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(JO)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$.

Verreibt man das Jodidchlorid innig mit 10-prozentiger Natronlauge und schüttelt es darauf kurze Zeit in einem Schüttelapparat mit mehr Lauge, bis seine gelbe Farbe verschwunden ist, so geht es fast quantitativ in die Jodosoverbindung über. Der entstandene, weiße, flockige Stoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äther gereinigt.

Der *m*-Jodoso-*p*-kresolmethyläther stellt ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver dar, das bei 176° unter Zersetzung verpufft. Beim Kochen mit Wasser und bei der Behandlung mit Natriumhypochloritlösung zerfällt diese Jodosoverbindung, ohne den *m*-Jodo-*p*-kresolmethyläther zu bilden.

$C_8H_9O_2J$. Ber. akt. O 6.06. Gef. akt. O 5.76.

p-Kresolmethyläther-*m*-jodosoacetat,
$C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}.J^{(3)}(O_2C.CH_3)_2$,

entsteht beim Auflösen der Jodosobase in Eisessig. Läßt man die Lösung langsam abdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende Krystalle des Acetats ab; sein Schmelzpunkt liegt bei 120—122°.

$C_{12}H_{15}O_5J$. Ber. akt. O 4.37. Gef. akt. O 4.14.

Phenyl-*p*-kresolmethyläther-*m*-jodiniumjodid,
$C_6H_5(J.J)^{(3)}C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}$.

1 g *p*-Kresolmethyläther-*m*-jodidchlorid wurde mit 1.5 g Quecksilberdiphenyl und etwas Wasser innig verrieben und darauf mit Wasser einige Stunden geschüttelt.

Auf Zusatz von Jodkalium zu der erhaltenen Lösung des Jodiniumchlorids fielen reichliche Mengen eines gelben, flockigen Niederschlags aus, der aus Alkohol umkrystalliert wurde. Das reine Jodiniumjodid hat einen Schmelzpunkt von 166°; es ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisiert in fast farblosen Nädelchen.

$C_{14}H_{14}OJ_2$. Ber. J 56.17. Gef. J 55.90.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1911.

227. Erich Tiede und Franz Fischer: Über die Destillation des Zinns im Vakuum.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1911.)

Obwohl Zinn einen niedrigen Schmelzpunkt (ca. 230°) hat, liegt sein Siedepunkt außerordentlich hoch, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß eine einwandfreie Destillation dieses Metalles bisher noch nicht gelungen ist. Zwar hat Demarçay[1]) schon 1882 behauptet, erhebliche Mengen Zinnmetalls im Vakuum bei 360° zur Verdampfung gebracht zu haben. Schuller[2]) hat bald nach der Publikation von Demarçay darauf hingewiesen, daß es sich lediglich um Verdampfung von Verunreinigungen gehandelt haben kann, die bei jener niederen Temperatur aus dem Zinn abdestilliert sind. In den Arbeiten von Krafft[3]) über Metalldestillationen im Vakuum finden sich über Zinn keine näheren Angaben. Kahlbaum[4]) schreibt wörtlich: »Es ist immerhin möglich, daß die einigen Tropfen, die dort für destilliertes Zinn angesehen wurden, nur bei einem Zerspringen des Apparates mit übergerissen wurden«. Schuller[5]) hat dann später seine schon oben erwähnten Destillationsversuche in Quarzgefäßen wiederholt und schreibt, er fände, daß das Zinn »entschieden destil-

[1]) C. r. **95**, 183 [1882]. [2]) W. **18**, 317 [1883].
[3]) B. **36**, 1704 [1903]; **38**, 254 [1905]; **42**, 206 [1909].
[4]) Ph. Z. **1**, 63 [1899]. [5]) Z. a. Ch. **37**, 69 [1903].

liere«, macht aber über die Reinheit des Metalls und die destillierte Menge weiter keine Angaben. Er beschränkt sich auf die Behauptung, daß Zinn schwerer als Gold destilliere. Mit dieser Angabe setzt er sich mit Moissan[1]) in Widerspruch, der Zinn unter Atmosphärendruck im elektrischen Ofen destillierte und zwar bei niedriger Temperatur als Gold. Einigermaßen zuverlässige Angaben über den Siedepunkt des Zinns finden sich neuerdings in einer Arbeit von Greenwood[2]), welcher Zinn in einem Graphittiegel im elektrischen Ofen erhitzte und als Siedepunkt den Moment, wo das Metall aufwallte, mit dem Wanner-Pyrometer zu 2270° bestimmte. Bei seiner Arbeit über Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen gelang es v. Wartenberg[3]) nicht, bei 2100° genügend Zinn zu verdampfen, da sein Iridiumofen bei dieser Temperatur an die Grenze der Leistungsfähigkeit gelangt war.

Wir waren bei unseren Arbeiten von Versuchen ausgegangen, aus Legierungen durch Destillation im Vakuum die flüchtigeren Bestandteile zu entfernen. So gelang es uns, aus einer Zinn-Blei-Legierung, die gleiche Gewichtsteile beider Metalle enthielt, durch Erhitzen eines evakuierten Quarzrohres in einem Heräus-Ofen das Blei quantitativ abzudestillieren, während Zinn nicht mit überging.

6.0706 g einer aus ungefähr gleichen Gewichten Blei und Zinn bestehenden Legierung wurden im Quarzrohre der Destillation im Vakuum einer gewöhnlichen Quecksilberpumpe unterworfen. Nach einer Stunde wurde der Versuch abgebrochen, nachdem sich an der kalten Wandung des Quarzrohres ein reichlicher, blau schimmernder Metallspiegel abgesetzt hatte. Der silberweiße Rückstand wog 2.9865 g. Zinn konnte im Beschlage nicht nachgewiesen werden. Blei war quantitativ aus der Legierung abdestilliert; der Rückstand bestand aus Zinn, welches durch Spuren von Kupfer verunreinigt war.

Als wir gewöhnliches Zinn des Laboratoriums allein erhitzten, bestand der sich nach längerer Zeit bildende geringe Beschlag lediglich aus Blei, womit das Ausgangszinn verunreinigt war. Wir versuchten nun, durch weitere Steigerung der Temperatur das Zinn zu destillieren; dabei zeigte es sich aber, daß das gute Vakuum des Quarzrohres (Kathodenlicht) nicht aufrecht erhalten werden konnte, da der Quarz Luft diffundieren ließ. Auch aus diesem Grunde erscheinen uns die Angaben Schullers, die wir oben schon erwähnten, unsicher. Wir konstruierten uns nun einen Apparat, der uns erlaubte, im besten Vakuum hohe Temperaturen zu erreichen. (Fig. 1.)

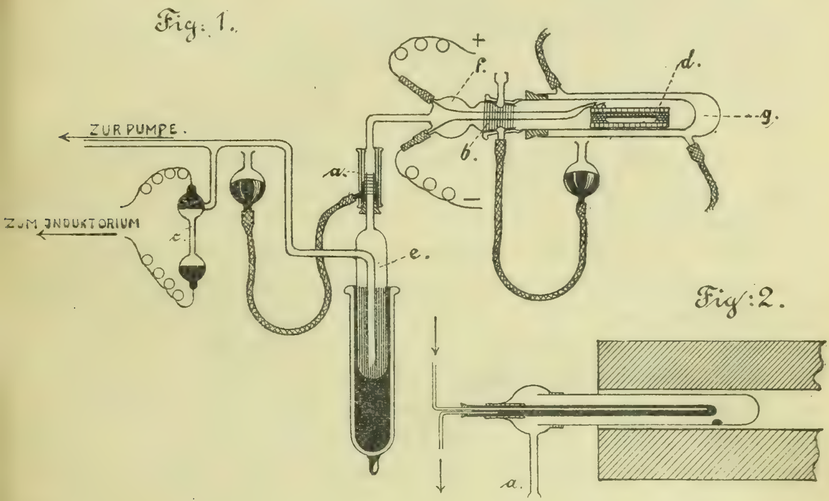
Wie aus nachstehender Abbildung hervorgeht, brachten wir den Heizkörper *d* innen in den Destillationsraum und kühlten das Glasrohr, in dem

[1]) C. r. **141**, 980 [1905].

[2]) Proc. Roy. Soc. London S. A. **82**, 396 [1909]; **83**, 483 [1910].

[3]) Z. a. Ch. **56**, 320 [1908].

sich der Heizkörper und das zu verdampfende Metall befand, von außen durch rasch fließendes Wasser *g*. Eine eingeschliffene Kappe *b*, durch die zwei starke Platindrähte *f* als Zuführung für den Heizstrom eingeschmolzen waren, war mittels des Schliffes *a* mit der übrigen Apparatur und der Pumpe verbunden. Wir bedienten uns der schnell wirkenden rotierenden Gaede-Pumpe und schmolzen zur bequemen Kontrolle des Vakuums ein mit Außenbelegungen versehenes Geißler-Rohr *c* an die Apparatur an. Das Rohr *e* diente, in flüssige Luft getaucht, zur Kondensation des Quecksilberdampfes und zur Verbesserung des Vakuums. Alle Schliffe (*a*, *b*), sowie die an der Pumpe befindlichen wurden ausnahmslos mit Quecksilberdichtungen versehen in der aus der Zeichnung leicht ersichtlichen Weise, so daß bei den Endversuchen die apparativen Bedingungen in Bezug auf Höhe und Reinheit des Vakuums die denkbar vollkommensten waren.



Den eigentlichen Ofen *d* machten wir uns selbst durch Bewickeln eines Porzellan- oder Magnesiarohres, in das wir Rillen einfeilten, mit dünnem Platindraht. Über das so präparierte Rohr wurde ein weiteres Schutzrohr geschoben und dieses schließlich noch mit reiner, ausgeglühter Asbestpappe isoliert. Die Platindrähte *f* waren natürlich von größerem Querschnitt als der eigentliche Heizdraht, so daß sie nicht ins Glühen kamen. Eingeschmolzen waren die dicken Platindrähte in Form eines aufgedrehten Drahtbündels, um ein Springen der Glaskappe bei unvermeidlicher Bewegung der Drähte zu vermeiden. Durch mit Quecksilber gefüllte Gummischlauchstücke, die über die Austrittsstellen der Platindrähte geschoben wurden, konnte in einfacher und die Apparatur sehr schonender Weise der Kontakt mit der elektrischen Zuleitung bewirkt werden, indem die dazu dienenden Drähte (+, —) in das Quecksilber eintauchten. Unter Vorschaltung geeigneter Widerstände brachten wir den 8 cm langen und 2 cm im Durchmesser betragenden Ofen bei 110 Volt

und 3—5 Ampere im vollendeten Vakuum (Verschwinden der grünen Fluorescenz im Kathodenrohr) zur hellen Rotglut unter starker äußerer Wasserkühlung des Destillationsrohrs.

Nachdem wir erst den nicht beschickten Ofen, ohne daß sich an der gekühlten Glaswand ein Beschlag gebildet hätte, ausgeglüht hatten, brachten wir einige Gramm reinsten Zinns (Kahlbaum) in einem Schiffchen aus Porzellan oder Magnesia in das innere Ofenrohr. Nach ungefähr 1 Stunde bildete sich an der kalten Glaswand ein rein messinggelber Beschlag, der sich rasch vermehrte, allmählich dunkelbraun bis schwarz wurde und bei länger fortgesetzter Destillation in Schuppen von der Wand abblätterte. Bei diesem Versuche fanden sich in dem äußersten, bis zur Öffnung des Ofens reichenden Ende des Schiffchens, sowie auf seinem Rand und an der inneren Seite des Heizrohres zahlreiche silberweiße Kügelchen von destilliertem metallischem Zinn, die bei allen weiteren Versuchen an denselben Stellen gefunden und gesammelt wurden.

Wir beschäftigten uns zunächst in vielen Versuchen mit den an der Glaswand abgesetzten Produkten der Destillation. Das gelbe Pulver löste sich leicht in verdünnter Salzsäure auf und gab deutlich mit Sublimatlösung die Zinnreaktion. Unmittelbar nach der Benetzung des Pulvers mit Salzsäure konnten wir jedesmal einen eigenartigen, an manche Kohlenwasserstoffe erinnernden, unangenehm stechenden Geruch konstatieren, ohne eine besondere Gasentwicklung bemerken zu können. Wir bedeckten nun das Gefäß, in welchem wir die Auflösung des Beschlages vornahmen, mit einem mit Bleiacetat getränkten Papier, welches sich sofort braunschwarz färbte. Besonders stark wurde die Reaktion, wenn wir durch Erwärmen das fragliche Gas schneller austrieben. Um bei diesen sehr häufig vorgenommenen Proben die sich beim Erhitzen der Lösung bildenden Salzsäure-Wasser-Dämpfe von der Einwirkung auf das Bleipapier auszuschließen, nahmen wir die Auflösung der Substanz in einem etwa 20 cm langen Reagierglas-ähnlichen Gefäß vor, das am oberen Ende mit einem 12 cm langen Kühlmantel umschmolzen war, der, von Wasser durchflossen, die Dämpfe kondensieren half, während das leicht flüchtige Gas mit dem auf das Rohr gelegten Bleipapier in Berührung trat. Bei einigen Versuchen ließen wir das Gas auf mit Brechweinsteinlösung getränkte Papiere einwirken, welche dann intensiv gelbrot gefärbt wurden.

Obwohl wir nie den reinen Geruch von Schwefelwasserstoff feststellen konnten, kamen wir doch nach langen, mühsamen Versuchen zu dem Schluß, daß es sich bei diesen gelben Beschlägen nur um Zinn-Schwefel-Verbindungen handeln konnte, die aus dem Zinn abdampften und sich als leichter flüchtige Bestandteile an der kalten

Glaswand niederschlugen, während das metallisch destillierende Zinn sich bereits an den schon erwähnten wärmeren Stellen absetzte.

Der gelbe resp. braune Beschlag färbte sich beim Erhitzen auf ca. 125° rot. Ungefähr 50 Milligramm des braunen Beschlages wurden mit Salpetersäure im gewogenen Platintiegel in Zinndioxyd übergeführt und auf dem Gebläse konstant gemacht. Eine Gewichtsänderung außerhalb der Fehlergrenzen konnte hierbei nicht konstatiert werden, was der Verwandlung von SnS in SnO_2 entspräche.

Versetzten wir die stark salzsaure Lösung des gelben Produktes, ehe wir durch Erwärmen das Gas ausgetrieben hatten, vorsichtig mit einigen Tropfen Sublimatlösung, so bemerkten wir, ehe die Zinnreaktion einsetzte, die Bildung einer citronengelben Trübung und eines ebenso gefärbten Niederschlages, die wir der Einwirkung des in der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffes auf das Quecksilber zuschrieben, und überzeugten uns durch Kontrollversuche, indem wir zu einer stark salzsauren wäßrigen Lösung, die einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Wasser enthielt, tropfenweise Sublimatlösung gaben, von der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Reaktion, die in stark salzsaurer Lösung der Bleireaktion weit überlegen ist, da dort das Bleisulfid zerlegt wird.

Auch einige besonders vorsichtig mit dem gelben bezw. braunen Destillationsprodukt angestellte Heparproben fielen positiv aus.

Selbstverständlich überzeugten wir uns durch Analysen unseres Ofenmaterials und durch viele blinde Versuche eingehend davon, daß der Schwefel nur aus dem verwendeten Zinnmetall selber stammen konnte. Auch nachdem wir das Fett, mit dem wir anfänglich die Schliffe in der Apparatur gedichtet hatten, durchgängig durch die schon erwähnten, sehr zuverlässigen Quecksilberdichtungen ersetzt hatten, und nachdem wir auch bei mehreren Versuchen das Phosphorpentoxyd aus dem Trockengefäß der Pumpe entfernt hatten, zeigte sich die Natur des Beschlages unverändert.

Wir untersuchten daher systematisch alle möglichen reinsten Zinnsorten des Handels und konnten auffallenderweise bei der Auflösung geringer Mengen der Metalle in allen Fällen ohne eine Ausnahme mit dem aus der salzsauren Lösung entweichenden Wasserstoff das Auftreten eines Gases mit Einwirkung auf Bleipapier feststellen. Unter den geprüften Zinnproben befand sich auch etwas sogenanntes graues oder verpestetes Zinn aus der Sammlung des Instituts, welches die erwähnte Reaktion besonders stark aufwies. Der Kontrolle halber stellten wir dann einige Versuche in einem etwas anders konstruierten Ofen an, um uns auf jede mögliche Weise gegen Versuchsfehler zu sichern. (Fig. 2.)

In ein 1.5 cm weites und 50 cm langes einseitig geschlossenes Porzellanrohr wurde ein dünnes, ebenfalls einseitig geschlossenes Kupferrohr mittels einer Glaskappe eingesetzt. Diese Kappe, durch deren Mitte, geführt durch ein kurzes Glasrohr, das Kupferrohr bis etwa zur Hälfte in das Porzellanrohr hineinragte, trug noch ein Ansatzrohr, welches auf den Schliff *a* paßte und so für die Evakuierung die Benutzung der früheren Apparatur ermöglichte. Auf das offene Ende des Kupferrohres wurde ein doppelt durchbohrter Stopfen gesetzt; vermittels eingesetzter Glasrohre konnte dann das Kupferrohr durch fließendes Wasser gekühlt werden. Wir entwarfen dann mit Hilfe von Röntgenstrahlen auf einem Fluorescenzschirm ein Schattenbild des in dem Porzellanrohr befindlichen Kupferrohres und konnten auf diese Weise das Kupferrohr so zentrieren, daß es die Innenwandungen des Porzellanrohres nirgends berührte. Dann wurde die Glaskappe mitels Siegellack vakuumdicht auf das Porzellanrohr aufgekittet, nachdem etwas Zinn in das Porzellanrohr hineingelegt war. Das letztere wurde dann mittels eines Heräus-Ofens auf äußerste Glut erhitzt. Im übrigen blieb die Apparatur unverändert, und am Kathodenlicht konnte man sich während der ganzen Dauer des Versuches von dem vorzüglichen Vakuum überzeugen.

Nach Beendigung des Versuchs zeigte sich das kalte Kupferrohr im Innern mit einem braunen Beschlag versehen, der sich jedoch in seinen Reaktionen in keiner Weise von dem Produkt des anderen Ofens unterschied.

Da wir an sämtlichen untersuchten Proben des im Handel befindlichen Zinns die fragliche Gasentwicklung feststellen konnten, stellten wir uns selbst möglichst reines, vor allem schwefelfreies Zinn her.

Reines Zinntetrachlorid (Kahlbaum) wurde mit Salpetersäure versetzt und das gebildete Zinndioxyd mit elektrolytischem Wasserstoff in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr zu Metall reduziert. Das auf diesem Wege gewonnene Zinn lieferte beim Auflösen in Salzsäure kein Gas, das Bleipapier schwärzte. Es gab bei der Destillation an der Glaswand einen schwarzen metallischen Beschlag von sehr fein verteiltem Zinn. Ließen wir diesen nur kurze Zeit an der Luft des Laboratoriums liegen, so konnten wir auch hier wieder beim Auflösen in Salzsäure eine, wenn auch sehr schwache Färbung des Bleipapiers feststellen. Das Zinn zeigt sich also außerordentlich empfindlich gegen Schwefelwasserstoff.

Unsere Aufgabe, Zinn im Vakuum in merklichen Mengen zur Destillation zu bringen, wäre damit also erfüllt gewesen. Aber einige Mängel in der eigentlichen Heizvorrichtung führten uns nach vielen Versuchen allmählich zur Konstruktion eines im Prinzip wohl ähnlichen, aber in seiner speziellen Ausführung wesentlich anderen Apparates, der es uns dann gestattete, auch recht große Mengen Zinn in kurzer Zeit zur Destillation zu bringen. Diesen Ofen beschreiben wir

in der folgenden Abhandlung, da wir mit ihm außer der vollkommenen Destillation des Zinns auch noch weitere interessante Untersuchungen ausführen konnten. Wir haben deshalb vorläufig auch von genaueren Temperaturbestimmungen abgesehen und werden erst im Laufe der mit dem neuen Apparat ausgeführten Versuche darauf zurückkommen.

Zusammenfassung.

1. Die bisherigen, in der Literatur beschriebenen Versuche zur Destillation des Zinns im Vakuum wurden kurz besprochen.

2. An Hand einer Abbildung wurde ein Apparat beschrieben, der es erstmalig ermöglichte, in einwandfreier Weise Zinn im Vakuum zu destillieren. Hierbei befand sich der Heizkörper im Vakuum innerhalb des Destillationsrohres, welches von außen durch fließendes Wasser gekühlt wurde.

3. Die eigentümlichen, von Verunreinigungen aller käuflichen Zinnsorten herrührenden Produkte der Destillation, die sich stets vor der Destillation des Zinns selbst niederschlugen, wurden beschrieben und näher in ihren Reaktionen untersucht. Selbst hergestelltes, ganz reines Zinn wurde ebenfalls destilliert. Dabei traten die ersterwähnten Beschläge nicht mehr auf.

Berlin, im März 1911.

228. Franz Fischer und Erich Tiede: Ein für chemische Zwecke geeigneter elektrischer Wolfram-Widerstandsofen.

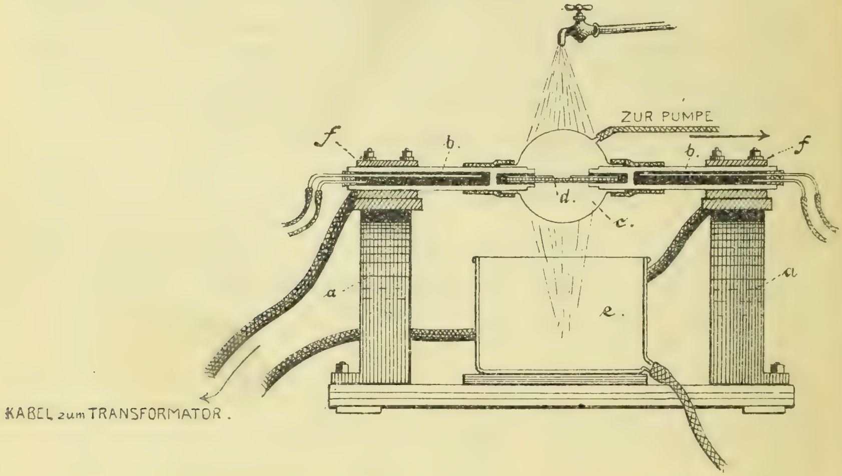
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1911.)

In der voranstehenden Mitteilung über »Die Destillation des Zinns im Vakuum« hatten wir eine Versuchsanordnung beschrieben, die es zum ersten Mal ermöglichte, Zinnmetall in reinster Weise im Vakuum zu destillieren. Der bei diesem Apparate als Heizmittel verwendete Platindraht legierte sich aber bei Weißglut gelegentlich mit destillierendem Zinndampf und schmolz sodann nach kurzem Gebrauche durch. Dadurch waren dauernd kostspielige und langwierige Reparaturen nötig. Wir gingen deshalb nach eingehenden Versuchen unter Beibehaltung prinzipieller Teile des alten Ofens zu einer Neukonstruktion über, die sich nicht nur für die Zinndestillation, sondern auch für viele andere Zwecke als recht praktisch erwies. Wir wollen

in vorliegender Mitteilung nur diese Apparatur beschreiben, über spezielle Anwendungen aber erst später berichten[1]).

Für den früher gebrauchten Platindraht suchten wir ein anderes, möglichst hoch schmelzendes Material als Heizkörper. Wir wollten unser bei den früheren Versuchen wohlbewährtes Verfahren, die Heizquelle im Vakuum im Inneren des Destillationsraumes anzuordnen, beibehalten und ebenso das Destillationsrohr, welches aus gewöhnlichem Glas gefertigt war, auch fernerhin außen durch fließendes Wasser kühlen.



Die Zeichnung stellt im Querschnitt unseren Apparat dar. Von einem Niederspannungs-Transformator, der von einem Einanker-Umformer gespeist wurde, führen starke Kupferkabel den Strom den beiden Polen *a* zu. Der Transformator war so gebaut, daß er je nach Bedarf drei verschiedene Spannungen zu entnehmen gestattete, und zwar, bei voller Ausnutzung, 8 Volt und 450 Amp. oder 4 Volt und 850 Amp. oder 2 Volt und 1700 Amp. Um den bei diesen großen Stromstärken notwendigen Querschnitt der Leitungen zu haben, bestanden dieselben aus mehreren Kupferkabeln. In der Zeichnung ist nur je eines zu sehen. Die auf einem eichenen Grundbrett befestigten Träger *a* endigten oben in Kupferbarren, an die mit starken Mutterschrauben die Stromzuleitungskabel angeschraubt waren. Je eine entsprechend ausgehöhlte Kupferplatte *f* wurde aufgeschraubt und preßte zwischen Platte und Stütze die eigentlichen Pole *b* mit gutem Kontakt fest. Sie waren durch

[1]) Vakuum-Widerstandsöfen ähnlicher Form, aber mit Kohle oder dem teuren Iridium als Heizkörper sind, wie wir erst nachträglich gefunden haben, schon früher von Pring und Hutton (Soc. **89**, 1591 [1906]) beschrieben worden, auf die sich auch Greenwood (Soc. **93**, 1483 [1908]) bezieht. In der in Fußnote 1 auf S. 1719 zitierten Arbeit sind diese Öfen nicht erwähnt.

Ausbohren von Rundstäben aus Kupfer erhalten. Die Bohrung von einem Ende her war tief, die vom anderen her nur kurz. Die beiden äußeren Bohrungen dienten, wie aus der Figur leicht ersichtlich ist, zur Einführung je zweier Messingrohre, durch die das Kupferrohr innen durch fließendes Wasser stark gekühlt werden konnte. Die beiden inneren zylindrischen Vertiefungen waren dazu bestimmt, das zum Heizkörper bestimmte Material aufzunehmen. Über die Kupferrohre konnte eine zweifach tubulierte Glaskugel *c* beliebigen Durchmessers geschoben werden. Sie wurde dann mit eingefetteten Gummischläuchen vakuumdicht an den Kupferrohren befestigt. Vermittels eines seitlich an die Kugel angeschmolzenen Glasrohres geschah die Verbindung mit einer rotierenden Gaedeschen Kapselpumpe. Die Kugel selbst wurde während der Versuche von Wasser, genau der Zeichnung entsprechend, überflossen.

Als eigentlichen Heizkörper *d* benutzten wir Rohre aus verschiedenem Material.

Anfänglich versuchten wir es auch hier mit Platin als Heizmaterial, indem wir ca. 8 cm lange, 4 cm breite, dünne Platinbleche halbzylindrisch bogen und zwischen die Kupferpole steckten. Durch geeignete Stromstärke brachten wir das Blech dann im Vakuum zur Weißglut.

Für Versuche wesentlich unterhalb des Schmelzpunkts des Platins ersetzten wir das Platinblech durch wohlfeilere Eisenblechzylinder, die wir aus Elektrolyteisen (Schmp. 1600°), welches nach dem Verfahren des einen von uns hergestellt war, uns passend formten. Diese konnten wir bei Anwendung entsprechender Stromstärken in kurzer Zeit im Vakuum zur Verdampfung bringen, so daß die Glaskugel nach kurzer Zeit mit einem so starken Eisenspiegel bedeckt wurde, daß man das innen weißglühende Rohr nicht mehr durchsehen konnte. Da die lebhafte Verdampfung von Zinn im Vakuum erst kurz vor dem Schmelzpunkt des Platins beginnt, stellten wir für die Zinndestillation ein Rohr aus dem erst bei 3000° schmelzenden Wolfram her. Wir preßten uns selbst aus Wolframpulver ein kleines Rohr, indem wir nach den Angaben v. Wartenbergs[1]) in seiner Arbeit über »Thorium« verfuhren. Nachdem wir die Herstellung kleiner Rohre gelernt hatten, gingen wir dazu über, große Wolframrohre zu verfertigen, und es gelang uns auch die Herstellung eines 8 cm langen, 1.6 cm im Durchmesser betragenden Rohres von 3 mm Wandstärke.

[1]) Z. El. Ch. **15**, 867 [1909]. Hr. Dr. v. Wartenberg war so liebenswürdig, uns bei den ersten Versuchen, solche kleinen Wolframrohre herzustellen, zu helfen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Die Anfertigung großer Rohre gelang uns dann selbst.

In dieses Rohr bohrten wir nun in die Mitte des äußeren Mantels eine Höhlung hinein, in die wir Tiegelchen aus Magnesia zur Aufnahme der zu destillierenden Substanzen setzen konnten. Das Rohr selbst (*d*) wurde zwischen die Kupferrohre *b* gespannt, und zwar war es so genau gearbeitet, daß es mit leichter Reibung gewissermaßen als Stempel in die genau zylindrisch gebohrten Vertiefungen paßte. Wir konnten mit Befriedigung konstatieren, daß durch das bloße Aufliegen des Wolframrohres in beiden Kupferbohrungen genügend guter Kontakt erreicht wurde. Dabei hatte das Wolframrohr noch genügend Spielraum, um sich bei der Erhitzung noch in der Länge ausdehnen zu können.

Mit dieser Vorrichtung gelang es uns nun, 1.5 g Zinn in fünf Minuten quantitativ vom Boden des Magnesia-Tiegels wegzudestillieren. Die Hauptmenge des destillierten Metalls setzte sich dabei in kleinen silberweißen Kügelchen oder auch in lockerer, grauer, schwammiger Masse auf den Rand des Magnesiatiegels, während sich an der inneren Wandung der wasserumflossenen Glaskugel ein reichlicher schwarzer Metallspiegel von fein verteiltem destilliertem Zinn niederschlug. Die Strahlung des bis nahe zum Verdampfen erhitzten Wolframrohres war so stark, daß man erst, nachdem das Wolframrohr bis auf Rotglut abgekühlt war, das Vorhandensein eines dichten schwarzen Metallspiegels auf der Glaswand bemerkte. Auch war die Wärmestrahlung so groß, daß man die Hand nur kurze Zeit vor die wasserumflossene Glaskugel halten konnte. Genaue Temperaturmessungen werden wir bei den Versuchen bringen, die wir mit unserem Apparat auszuführen begonnen haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein für chemische Zwecke geeigneter elektrischer Wolfram-Widerstandsofen zur Erzielung extremer Temperaturen im Vakuum beschrieben.

2. Mit seiner Hilfe gelang die Destillation relativ großer Mengen Zinns in kurzer Zeit.

Berlin, im März 1911.

229. A. Windaus und H. Opitz: Synthese einiger Imidazol-Derivate.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

Vor einigen Jahren haben Windaus und Vogt[1]) die Synthese des β-Imidazyl-äthylamins,

$$\begin{array}{l} CH-NH \\ \ddot{C} \qquad\quad N \end{array} \!\!\gg CH, \quad \text{(} \dot{C} : CH_2.CH_2.NH_2 \text{)}$$

beschrieben; die damals ausgesprochene Vermutung[2]), daß diese Verbindung biochemisches Interesse besitzen dürfte, hat sich über Erwarten bestätigt. Zunächst hat Ackermann[3]) beobachtet, daß das Imidazyl-äthylamin aus dem Histidin unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien entsteht und sich demgemäß auch aus Eiweißfäulnis-Gemischen isolieren läßt[4]). Auch in der frischen Dünndarm-Schleimhaut ist es vorhanden[5]). Besonders interessant ist schließlich die Entdeckung von Barger und Dale[6]), daß das Imidazyl-äthylamin in Mutterkorn-Präparaten vorkommt und für die Wirksamkeit der Droge von Bedeutung ist, da es Kontraktionen der Uterus-Muskulatur hervorruft. Auf eine ausführliche Untersuchung über die verschiedenen pharmakologischen Wirkungen des β-Imidazyl-äthylamins sei nur hin gewiesen[7]).

Diese Tatsachen haben uns veranlaßt, der Chemie der Imidazole aufs neue unser Interesse zuzuwenden. Wir wollen einige Homologe und Derivate des Imidazyl-äthylamins darstellen und einer physiologischen Prüfung unterziehen lassen.

Imidazyl-methylamin, $$\begin{array}{l} CH-NH \\ \ddot{C} \qquad\quad N \\ \dot{C}H_2.NH_2 \end{array} \!\!\gg CH.$$

Zur Darstellung dieser Base haben wir die Carboxylgruppe der Imidazyl-essigsäure[8]) nach der Methode von Curtius durch die Amino-

[1]) B. **40**, 3691 [1907].

[2]) W. Vogt, Synthesen in der Imidazolreihe. Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1908, S. 17.

[3]) H. **65**, 504 [1910].

[4]) Kiyohisa Yoshimura, Bio. Z. **28**, 18 [1910].

[5]) Barger und Dale, Journal of Physiology **41**, 499 [1911].

[6]) Zentralblatt f. Physiologie **24**, 885 [1910] und Soc. **97**, 2592 [1910].

[7]) Dale und Laidlow, Journal of Physiology **41**, 318 [1910].

[8]) Knoop, B. Ph. P. **10**, 118 [1907].

gruppe ersetzt. Unser Ausgangsmaterial, der Imidazyl-essigsäureester, ist nach Abschluß unserer Arbeit von F. Pyman[1]) beschrieben worden.

4 g Imidazyl-essigester wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol und 6 ccm 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt, dann wurde die Lösung im Vakuum vollkommen eingetrocknet und der feste Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Das Hydrazid bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Ausbeute beträgt über 80 %.

0.1580 g Sbst.: 0.2494 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.0878 g Sbst.: 31.2 ccm N (19°, 737 mm).

$C_5H_8ON_4$. Ber. C 42.80, H 5.71, N 40.06.
Gef. » 43.05, » 5.66, » 40.28.

Charakteristisch ist das Dichlorhydrat des Hydrazids, das in Alkohol fast unlöslich ist und in Prismen vom Schmp. 230° krystallisiert.

3.5 g Dichlorhydrat wurden in der Kälte mit 40 ccm absolutem Alkohol und 2.8 g Amylnitrit versetzt und dann 5 Stunden unter Rückfluß gekocht; das hierbei gebildete Urethan wurde nach dem Verdampfen des Alkohols mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure verseift und in das Imidazyl-methylamin-Chlorhydrat übergeführt. Letzteres hinterbleibt beim Eindampfen der Salzsäure als fast farblose, feste Krystallmasse und wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Äther vollständig gereinigt. Ausbeute nur 35 %.

Das Imidazyl-methylamin-Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Äthylalkohol, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther. Es krystallisiert in langen, dünnen Prismen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen von 236° an zusammensintern.

0.1610 g Sbst.: 0.2702 g AgCl.

$C_4H_7N_3$, 2 HCl. Ber. Cl 41.68. Gef. Cl 41.50.

Chloroplatinat. 0.5 g Imidazyl-methylamin-Chlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure in geringem Überschuß versetzt. Durch Zusatz von absolutem Alkohol wird die Abscheidung des Chloroplatinats befördert. Es krystallisiert in derben, rhombischen Tafeln und färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schmelzen; bei 288° ist die Masse schwarz geworden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

[1]) Soc. **99**, 681 [1911].

0.2011 g Sbst.: 0.0773 g Pt.

$C_4H_9N_3Cl_6Pt$. Ber. Pt 38.47. Gef. Pt 38.44.

Pikrat. Zur Darstellung dieses Salzes wurden 0.5 g Imidazyl-methylamin-Chlorhydrat mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in geringem Überschuß versetzt. Das ausgefällte Dipikrat ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zur vollständigen Reinigung wurde es aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in tiefgelben, stark glänzenden, sechsseitigen Blättchen erhalten, die bei 209° schmolzen.

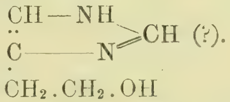
0.1548 g Sbst.: 0.1952 g CO_2, 0.0355 g H_2O. — 0.1041 g Sbst.: 19.7 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{16}H_{13}O_{14}N_9$. Ber. C 34.58, H 2.36, N 22.71.
Gef. » 34.39, » 2.57, » 22.38.

Pikrolonat. Dieses Salz wurde ganz in der entsprechenden Weise bereitet und gereinigt wie das Pikrat. Es bildet lange, gelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 273°.

0.1489 g Sbst.: 30.6 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{24}H_{23}O_{10}N_{11}$. Ber. N 24.64. Gef. N 24.30.

β-Imidazyl-äthylalkohol, 

Diesen Alkohol haben wir schon vor längerer Zeit dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Bariumnitrit auf synthetisches Imidazyl-äthylamin-Chlorhydrat. Das Produkt besitzt biochemisches Interesse, da es vermutlich[1]) identisch sein wird mit der Verbindung, die bei der Einwirkung von Hefe auf Histidin entsteht und deren Studium F. Ehrlich[2]) angekündigt hat.

9 g synthetisches β-Imidazyl-äthylamin-Chlorhydrat (dessen Bereitung äußerst mühsam und zeitraubend war) wurden in 90 ccm Wasser gelöst und mit 6 g Bariumnitrit in 24 ccm Wasser versetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, mittels Schwefelsäure vom Barium befreit und mit Phosphorwolframsäure in geringem Überschuß versetzt. Das ausgefällte Phosphorwolframat (41 g) wurde mit viel Wasser ausgekocht und ging hierbei großenteils in Lösung. Aus der heißen Lösung fielen beim Abkühlen 19 g wieder heraus, die in kurzen, dicken Prismen krystallisierten. Um aus diesem Phosphorwolframat den Imidazyl-äthylalkohol darzustellen, haben wir es in der üblichen Weise mit Bariumhydroxyd zerlegt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig verdünntem

[1]) Falls nämlich die Reaktion ohne Umlagerung verläuft.

[2]) B. **44**, 139 [1911].

Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 4 g Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure versetzt und dann durch Zusatz von Äther das Chloroplatinat ausgefällt. Es ist sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol löslich; absoluter Alkohol löst nur wenig, Aceton und Äther gar nicht. Zum Umkrystallisieren löst man in wenig verdünntem Alkohol und fällt durch Zusatz von absolutem Alkohol und Äther. Man erhält so orangegelbe, gut ausgebildete Nadeln, die bei 175° schmelzen. Ausbeute 3 g.

0.2206 g Sbst.: 0.1550 g CO_2, 0.0592 g H_2O. — 0.1551 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 759 mm). — 0.2352 g Sbst.: 0.0722 g Pt.

$C_{10}H_{18}O_2N_4PtCl_6$. Ber. C 18.94, H 2.86, N 8.84, Pt 30.74.
Gef. » 19.16, » 3.00, » 9.06, » 30.70.

Das aus dem Chloroplatinat gewonnene Chlorhydrat krystallisiert aus konzentrierter, wäßriger Lösung in rosettenförmig angeordneten Nadeln.

Charakteristisch ist das Pikrolonat, das aus dem Chlorhydrat mittels einer alkoholischen Pikrolonsäurelösung erhalten wurde. Es ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol und krystallisiert in feinen, vielfach gebogenen, hellgelben Nadeln, die bei 264° unter Zersetzung schmelzen.

0.1507 g Sbst.: 0.2645 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1505 g Sbst.: 27.7 ccm N (12°, 763 mm).

$C_{15}H_{16}O_6N_6$. Ber. C 47.85, H 4.29, N 22.35.
Gef. » 47.87, » 4.45, » 21.96.

Wegen der geringen Menge β-Imidazyl-äthylalkohol, die uns zur Verfügung stand, haben wir die geplanten synthetischen Versuche nicht durchzuführen vermocht und haben uns auf einen Oxydationsversuch beschränkt.

Nitro-imidazol-carbonsäure.

1 g Imidazyl-äthylalkohol (Rohprodukt) wurde in 10 ccm 25-prozentiger Salpetersäure gelöst und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Stehen über Nacht schieden sich aus der Lösung derbe Krystalldrusen (0.4 g) aus, die abfiltriert und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie bestehen aus fast farblosen, langen Prismen, reagieren stark sauer, sind schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht und mit tiefgelber Farbe löslich in Alkalien; auch in heißem Alkohol sind sie leicht löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen schmelzen sie unter Zersetzung erst oberhalb 300°.

Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um eine Nitro-imidazol-carbonsäure; vielleicht besitzt sie die folgende Konstitution:

$$\begin{array}{l} NO_2.C-NH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle CH. \\ COOH.C-N \end{array}$$

0.1628 g Sbst.: 0.1830 g CO_2, 0.0298 g H_2O. — 0.1138 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 752 mm).

$C_4H_3O_4N_3$. Ber. C 30.56, H 1.93, N 26.76.
Gef. » 30.69, » 2.05, » 26.80.

230. J. Mai: Über Schwefelphosphorverbindungen. II. Synthesen mit gelbem Phosphor.

(Eingegangen am 29. Mai 1911.)

Nachdem die Verhältnisse des Aufbaus der höheren Sulfide aus P_4S_3 eindeutig klargelegt waren [1]), lag der Gedanke nahe, nach derselben Arbeitsmethode auch die direkte Synthese aus den Elementen zu versuchen. Gerade hier sind die im Gmelin-Kraut-Friedheim zusammengestellten Resultate recht vieldeutig. Qualitative Vorversuche zeigten die erfreuliche Tatsache, daß heiße Lösungen von Schwefel in aromatischen Kohlenwasserstoffen gelben Phosphor leicht aufnehmen und dann bei höherer Temperatur die Kombinationsprodukte in meist chemischer Reinheit in schönen Krystallen liefern. Bei einigermaßen vorsichtigem Manipulieren ist jede Gefährlichkeit des Phosphors ausgeschlossen. So können nun P_4S_7 und P_4S_{10} zu den leichtest zugänglichen Präparaten gerechnet werden. Ich zweifle nicht, daß die jeweiligen Gewichtsangaben ohne wesentliche Modifikation auf größere Mengen ausgedehnt werden können.

Darstellung von P_4S_7 mit Hilfe von Naphthalin.

Man erhitzt 20 g Naphthalin im Erlenmeyer-Kölbchen auf 110° (Ölbad), läßt die kalt gesättigte, filtrierte Lösung von 3 g Phosphor und 5.2 g Schwefel in Schwefelkohlenstoff hinzufließen und steigert langsam die Temperatur des Bades, wobei der Schwefelkohlenstoff durch ein langes Rohr, das aus der Kapelle herausragt, abdestilliert. Bei größeren Mengen wird man wohl einen Kühler verwenden müssen. Wegen der korrodierenden Wirkung des in geringer Menge verdampfenden Phosphors wurde der Stopfen mit Asbestpapier geschützt. Die bei 160—170° auftretenden Phosphornebel verschwinden bei 180° fast ganz. Man steigert die Temperatur langsam bis ca. 195° und läßt dann erkalten. Gegen Schluß zeigt sich manchmal eine Gasentwicklung, die

[1]) B. 44, 1229 [1911].

wohl von einer minimen Zersetzung des Kohlenwasserstoffs herrührt. Diesmal krystallisierte das Sulfid erst beim Abkühlen. Bei ca. 110° wird Schwefelkohlenstoff portionenweise zugesetzt, der erste Aufguß noch warm dekantiert und die Abscheidung mehrere Male mit frischem Lösungsmittel ausgekocht und abfiltriert. Man wäscht der Reihe nach mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther aus. Ausbeute 6—7 g (mit dem aus dem Filtrate noch später ausfallenden Anteile).

Die Analyse stimmte auf das Heptasulfid.

P_4S_7. Ber. P 35.6, S 64.3.
Gef. » 35.6, » 64.5.

Darstellung von P_4S_{10} mit Hilfe von Naphthalin.

Das Verfahren ist ganz analog; in Anwendung kamen 4 g Phosphor, 13 g Schwefel und 35 g Naphthalin. Die Krystalle fallen erst später beim Erkalten regenförmig zu Boden. Ausbeute 4 g. Die Blättchen zeigen einen grünlichen Stich.

P_4S_{10}. Ber. P 27.8, S 72.1.
Gef. » 27.8, » 72.1.

Das Filtrat wurde mit Petroläther versetzt, die Fällung mit Benzol gewaschen und im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei noch 5 g unlösliches Sulfid in der Hülse zurückblieben.

Vereinigung der beiden Elemente in Xylol.

2 g Phosphor, 7 g Schwefel wurden in 50 g heißem Xylol gelöst, von Unreinigkeiten abfiltriert und unter Zusatz von einer Spur Jod am Rückflußrohr gekocht. Die Jodfarbe lichtet sich allmählich, und es ist ratsam, von Zeit zu Zeit den Jodzusatz zu wiederholen. Nach ca. einer halben Stunde zeigten sich die ersten Krystalle, die wie sonst gereinigt wurden. Schmp. 300°. Trotz des großen Überschusses an Schwefel stimmten die analytischen Daten nur auf das Heptasulfid.

P_4S_7. Ber. P 35.6, S 64.3.
Gef. » 35.3, » 64.4.

Aus dem Filtrate konnte weiteres Heptasulfid und Schwefel isoliert werden.

Versuche zur Bildung von P_4S_3.

a) In Xylol.

4.7 g Phosphor, 3.3 g Schwefel wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, in heißes Xylol filtriert und bei aufgesetzter Kühlröhre gekocht. Der Schwefelkohlenstoff entweicht, während das Xylol zurückfließt. Nach dem üblichen Jodzusatz erschienen auch hier in $^3/_4$ Stunden die ersten Krystalle. Nach einer weiteren Stunde wurde die Abscheidung wie sonst behandelt. Da der Jodzusatz diesmal etwas reichlich war, gab die Analyse einen Rest von ca. 2 %. Das Verhältnis der gefundenen Werte von 35 % Phosphor und 63.2 % Schwefel stimmt jedoch vollkommen auf $P_4:S_7$, so daß an der Identität

des Körpers mit Heptasulfid nicht der geringste Zweifel herrschen kann. Aus dem an der Luft rauchenden Filtrate konnte bis jetzt nichts Homogenes herausgearbeitet werden.

b) In Naphthalin.

6 g Phosphor, 4.5 g Schwefel und 20 g Naphthalin wurden wie sonst verarbeitet. Bei 190° schossen die schönsten Individuen von P_4S_7 an. (Gef. P = 35.7, ber. für P_4S_7 35.7.) Gewicht der direkt ausgeschiedenen Krystalle 4 g. Aus dem Filtrate konnte neben Heptasulfid nur ein flüssiges Phosphorsulfid erhalten werden, das an der Luft raucht. Das gesuchte Sesquisulfid war einstweilen noch nicht zu fassen.

Es wäre immerhin von Interesse, den Nachweis zu erbringen, ob hier der Bildung des höheren Sulfides diejenige des P_4S_3 vorangeht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

So erhielt ich in der Selenreihe als erstes Einwirkungsprodukt ziemlich sicher das Phosphorsesquiselenid, P_4Se_3, das in analoger Weise wie P_4S_3 zum Aufbau der höheren Selenide dienen soll.

Bern, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

---

231. Roland Scholl und Siegfried Edlbacher: Der Abbau des Indanthrens zum Dioxy-pyrazino-anthrachinon und sein Verhalten gegen Benzoylchlorid und Natriumalkoholat.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

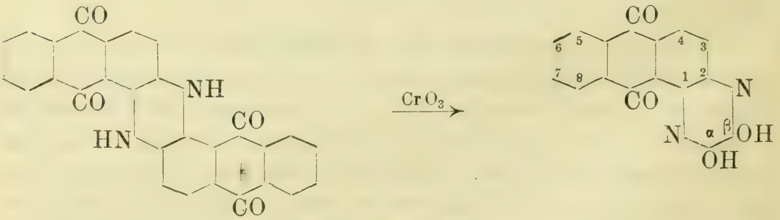
1. Abbau des Indanthrens.

Die große Widerstandsfähigkeit, welche hochkondensierte Ringgebilde der Anthrachinonreihe, wie z. B. Indanthren und Flavanthren, in ihrem Ringskelette gegenüber Oxydationsmitteln zeigen, ist eine der Ursachen, warum die Konstitution dieser Verbindungen bisher allein auf dem Wege der Synthese festgestellt worden ist. Wenn auch dieser Weg der Konstitutionsbestimmung zu Schlüssen führt, die bei ihrer großen Sicherheit keiner Nachprüfung durch Abbauversuche bedürfen, so ist letztere zur Ergänzung des Bildes einer Verbindung doch nicht ganz unwillkommen. Über einen solchen Fall wollen wir im Folgenden berichten.

Indanthren (*trans-bisang.*[1]) *N*-Dihydro-anthrachinonazin) wird bekanntlich durch Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in kon-

[1]) Betr. diese Bezeichnung s. Scholl und Seer, B. **44**, 1235, Fußnote 1 [1911].

zentrierter Schwefelsäure, über *trans-bisang.* Anthrachinon-azhydrin in *trans-bisang.* Anthrachinon-azin verwandelt[1]). Wir haben nun, z. T. in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Walter Tritsch, festgestellt, daß Indanthren bezw. Anthrachinonazin bei andauernder, etwa 40-stündiger Einwirkung von Chromsäure in siedendem Eisessig wenigstens zum Teil weiter oxydiert wird und in eine Verbindung übergeht, die nach ihrem Verhalten gegen alkalisches Natriumhydrosulfit zwar noch ein Anthrachinonderivat darstellt, in ihren sonstigen Eigenschaften aber vom Anthrachinonazin wesentlich verschieden ist und sich namentlich durch das Fehlen jeder Verwandtschaft ihrer Küpe zur ungebeizten Pflanzenfaser von diesem unterscheidet. Die darauf gegründete Vermutung, daß von den beiden Anthrachinonkomplexen des Anthrachinonazins der eine bei der Oxydation zerstört worden sei, fand ihre Bestätigung in dem Ergebnis von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, wonach die Verbindung die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4N_2$ aufweist gegen $C_{28}H_{12}O_4N_2$ des Anthrachinonazins. Dies und der Umstand, daß die Verbindung ein Di-natrium-Salz bildet, führt zu der nächstliegenden Annahme, daß das Oxydationsprodukt ein Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang.* Dioxy-anthrachinoxalinchinon) sei und zwar auf Grund der weiteren Überlegung, daß die Hydroxyle die Stellen des abgespaltenen Anthrachinonkomplexes markieren, ein *Pz*- (oder α, β-) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon[2]), also ein *ang.* Phthaloylderivat des zuerst von Kühling[3]) dargestellten *Pz*-Dioxy-naphthazins. Die Reaktion würde demnach durch die Formulierung:



Indanthren

Pz-(oder α, β-) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang. Pz*- [od. α, β-] Dioxy-anthrachinoxalinchinon)

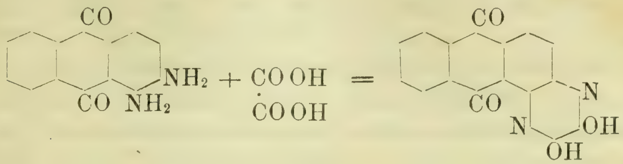
wiederzugeben sein.

[1]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3431 [1903]; Scholl, Berblinger und Mansfeld, B. **40**, 320 [1907]; Scholl und Mansfeld, B. **40**, 326 [1907].

[2]) Betr. Nomenklatur s. Bally und Scholl, B. **44**, 1662 [1911].

[3]) B. **24**, 3032 [1891].

Diese Annahme war der experimentellen Prüfung auf synthetischem Wege zugänglich. Wir haben das Dioxy-pyrazino-anthrachinon der angegebenen Konstitution nach dem Verfahren von Hinsberg[1]) zur Darstellung von Chinoxalinderivaten aus 1.2-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure synthetisiert:



und festgestellt, daß diese Verbindung mit dem Abbauprodukte des Indanthrens identisch ist.

Der Abbau des Indanthrens über Anthrachinonazin zum Dioxy-pyrazino-anthrachinon ist ein neues Beispiel für das von O. Fischer und E. Schindler[2]) bearbeitete Gebiet der Übergänge aus der Reihe des Phenazins in die des Chinoxalins und ein neuer Beleg für die große Beständigkeit des Chinoxalinkernes gegenüber Oxydationsmitteln. Als letzte Vorläufer der den aboxydierten Anthrachinonkomplex andeutenden Hydroxyle dürften vielleicht Carboxyle anzunehmen sein, wie es z. B. der Fall ist beim oxydativen Abbau der Cinchoninsäure zum Kynurin (γ-Oxy-chinolin)[3]).

Pz- (oder α,β-) Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon (*ang. Pz*-[oder α,β-] Dioxy-anthrachinoxalinchinon) aus Indanthren.

10 g mit konzentrierter Salzsäure und Eisessig ausgekochtes Indanthren-Pulver des Handels werden mit 1 l Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und 40 g Chromsäure in $^1/_2$ l Eisessig in 5 Anteilen in Zeitspannen von je 8 Stunden dazugefügt. Nach im ganzen 40-stündigem Sieden wird vom Ungelösten, das im wesentlichen aus Anthrachinonazin besteht, im Dampftrichter abfiltriert. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten das Dioxy-pyrazino-anthrachinon in goldbronzefarbenen, kleinen Nadeln aus (etwa 2 g) und wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol (Löslichkeit etwa 1:400, also ähnlich wie für Anthrachinonazin) mit geringem Verluste

---

[1]) A. **237**, 348 [1887]; B. **36**, 4044 [1903].

[2]) B. **39**, 2238 [1906]; **41**, 390 [1908].

[3]) Skraup, M. **10**, 726 [1889].

in analysenreiner Form erhalten[1]). Je nach Konzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösungen erhält man es dabei in wechselnder Krystallform. Für die Analyse wurde es bei 200° getrocknet.

0.1471 g Sbst.: 0.3534 g CO_2, 0.0396 g H_2O. — 0.1189 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 732 mm).

$C_{16}H_8O_4N_2$. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.
Gef. » 65.52, » 2.99, » 9.77.

0.0452 g Sbst.: 14.04 g Nitrobenzol: Erhöhung 0.060°.

$C_{16}H_8O_4N_2$. Ber. M 292. Gef. M 270[2]).

Das Dioxy-pyrazino-anthrachinon beginnt bei etwa 300° zu sublimieren und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei etwa 370°. Es ist fast unlöslich in den gebräuchlichen, tiefer siedenden Mitteln, schwer in Eisessig und Nitrobenzol, leicht in Phenol und Chinolin mit braungelber Farbe. Unlöslich in konzentrierter Salzsäure, geht es in Vitriolöl mit rötlicher Farbe in Lösung, fällt aber bei Zusatz von Wasser in gelben Flocken wieder aus, hat also jedenfalls nur sehr schwach basische Eigenschaften. Es wird selbst durch siedendes Vitriolöl nicht verändert, ebensowenig durch 10-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100°.

Natriumsalz. Natronlauge verwandelt das Dioxy-pyrazino-anthrachinon in ein rotes, in Wasser sehr schwer lösliches Dinatriumsalz. Will man dieses in reiner Form erhalten, so bedarf es der Anwendung von wasserfreiem, alkoholischem Natriumäthylat. Die Substanz wurde mit einer Lösung von Natrium in absolutem Äthylalkohol 1 Stunde unter Abhaltung von Feuchtigkeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dann haben wir durch die Suspension des in Alkohol unlöslichen rotbraunen Niederschlags, um eine durch das Äthylat etwa eingetretene Reduktion der Anthrachinoncarbonyle wieder rückgängig zu machen, 1 Stunde einen trocknen Luftstrom geleitet, von dem Salze abfiltriert, dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen und für die Analyse bei 105° getrocknet. Ziegelrotes Pulver.

0.1140 g Sbst.: 0.0486 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_6O_4N_2Na_2$. Ber. Na 13.69. Gef. Na 13.80.

Die primäre Bildung dieses Natriumsalzes ist auch die Ursache, daß alkalische Natriumhydrosulfitlösung mit Dioxy-pyrazino-anthrachinon schon bei Zimmertemperatur leicht eine braunrote Küpe erzeugt, die aber nur geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. Luft scheidet aus dieser Lösung das eben beschriebene rote Di-natriumsalz und dieses mit Säuren unverändertes Dioxy-

---

[1]) Aus Mischungen mit viel Anthrachinonazin kann man Dioxy-pyrazino-anthrachinon rein gewinnen durch 4—6-stündiges Kochen mit etwa 100 Teilen Nitrobenzol. Das Anthrachinonazin geht dabei in fast unlösliches Indanthren über (B. 36, 3436 [1903]).

[2]) Unter Benutzung des Wertes 50.4 von H. Biltz, B. 36, 1110 [1903].

pyrazino-anthrachinon aus. (Gef. C 65.57, H 3.15.) Der Pyrazinkern des letzteren wird also durch alkalisches Hydrosulfit nicht verändert oder eine etwa eingetretene Reduktion durch Luftsauerstoff leicht wieder rückgängig gemacht, was in Übereinstimmung steht mit der Tatsache, daß Hydrochinoxaline nur ausnahmsweise und schwer durch direkte Hydrierung der Chinoxaline entstehen.

Durch Zinkstaub-Destillation des Dioxy-pyrazino-anthrachinons erhielten wir ein stickstoffhaltiges braunes, in Benzol mit starker blauer Fluorescenz lösliches Produkt, wahrscheinlich 1.2-Pyrazino-anthracen (*ang.* Anthrachinoxalin); wir haben aber wegen der minimalen Ausbeute von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Nitro-Pz-dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.

Erhalten durch Eintragen von 1 Teil Dioxy-pyrazino-anthrachinon in 50 Teile Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52, 24-stündiges Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur und Eingießen in Wasser als hellgelbe Verbindung, die mit Natronlauge ein rotes, in Wasser schwer lösliches Salz bildet.

0.1417 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{16}H_7O_6N_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.74.

Amino-Pz-dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon.

Die Nitroverbinduug wird mit farblosem Ammoniumsulfid (aus konzentriertem Ammoniak frisch bereitet) 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, vom Niederschlage abfiltriert, dieser kurze Zeit mit verdünnter Essigsäure behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen. Aus Nitrobenzol erhält man violette, mikroskopische Nadeln, die bei etwa 365° schmelzen.

0.2100 g Sbst : 0.4831 g CO_2, 0 0567 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{16}H_9O_4N_3$. Ber. C 62.54, H 2.93, N 13.68.
Gef. » 62.74, » 3.00, » 13.35.

Die Aminoverbindung löst sich rot bis violett ziemlich leicht in Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol, die Xylollösung färbt sich in der Hitze grün. Die Base ist schwer löslich in Natronlauge, leichter in Ammoniak mit violetter, in Vitriolöl mit gelber Farbe. Wasser scheidet sie aus der Lösung in Vitriolöl in Form von violetten Flocken wieder aus.

α,β-Dioxy-1.2-pyrazino-anthrachinon aus 1.2-Diamino-anthrachinon.

1 Teil 1 2-Diamino-anthrachinon, nach dem D. R. P. 167410 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. aus dem Urethan des 1-Amino-anthrachinons dargestellt und uns von genannten Farbenfabriken in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wurde nach der von Hinsberg[1]) angegebenen allgemeinen Methode mit 20 Teilen

[1]) A. **237**, 348 [1887].

wasserfreier Oxalsäure fein zerrieben und langsam auf 170° erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, das Ungelöste gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Es scheiden sich je nach den Krystallisationsbedingungen kleine, goldgelbe Nadeln oder Blätter aus, die sich in jeder Hinsicht mit dem aus Indanthren erhaltenen Produkte als identisch erwiesen.

0.1100 g Sbst.: 0.2650 g CO_2, 0.0301 g H_2O. — 0.1132 g Sbst: 9 8 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{16}H_8O_4N_2$. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.
Gef. » 65.70, » 3.04, » 9.78.

2. Verhalten des Indanthrens gegen Benzoylchlorid.

Es hat seinerzeit nicht an Versuchen gefehlt, die Imidwasserstoffe des Indanthrens durch Acyle zu ersetzen, um die mit der großen Beständigkeit des Farbstoffes zunächst im Widerspruch stehende Annahme zu erhärten, daß man es mit einem Derivate des Dihydrophenazins zu tun habe[1]). Die Versuche haben nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, was damit erklärt worden ist, daß die die außergewöhnliche Haftenergie der Imidwasserstoffe bedingenden Carbonyle auch die Ursache bildeten, warum diese Wasserstoffe nicht durch Säurereste ersetzbar seien. Bei erzwungener Einführung von Acylen trat gleichzeitig Reduktion ein unter Bildung am Sauerstoff acylierter Reduktionsprodukte.

Obwohl nun das Vorhandensein der Imidwasserstoffe des Indanthrens auf anderen Wegen einwandfrei bewiesen worden ist, auch Stickstoff-alkylierte Indanthrene bekannt geworden sind[2]), haben wir — lediglich in einem Anfluge von Argwohn gegenüber den oben erwähnten negativen Ergebnissen — die Einwirkung von Benzoylchlorid neuerdings untersucht und zu unserer Überraschung festgestellt, daß Indanthren unter gewissen Bedingungen leicht am Stickstoff acyliert und in reines *N*-Dibenzoyl-indanthren verwandelt werden kann[3]).

Warum die früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuche ergebnislos verlaufen sind, vermögen wir nicht zu sagen. Das Indanthren teilt in dieser Hinsicht das Schicksal des Indigos. Auch beim Indigo wurde der Nachweis der Imidwasserstoffe von A. v. Baeyer im Jahre 1883 auf einem ziemlich umständlichen Wege geführt, da ihm die direkte Einführung von Säureresten nicht gelang[4]),

---

[1]) Scholl, B. **36**, 3423 [1903]; Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 [1907].

[2]) D. R. P. 158287 [1905] und 234294 [1909] der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

[3]) Es mag an dieser Stelle bemerkt werden, daß es uns nicht gelungen ist, Indanthren durch Behandeln des amorphen Farbstoffes unter absolutem Äther mit Diazomethan am Stickstoff zu methylieren.

[4]) B. **16**, 2201 [1883].

was in einwandfreier Weise erst Liebermann und Dickhuth acht Jahre später bewerkstelligt haben[1]).

Als besonders auffallendes Beispiel für die hypsochrome Wirkung von Acylen bemerkenswert ist der schroffe Farbenwechsel von blau in rot beim Eintritt der beiden Benzoyle in das Indanthren. Auch hier besteht Analogie mit dem Indigo, dessen *N*-Diacetylderivat carminrot[2]) und dessen freilich noch nicht in reiner Form isoliertes *N*-Dibenzoylderivat[3]) rot ist.

Nach dem Mitgeteilten muß es von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob das von Ullmann und Fodor[4]) kürzlich beschriebene Acetylierungsprodukt aus *ang.* *N*-Dihydro-anthraphenazinchinon sich wirklich vom *N*-Dihydro-anthraphenazin-hydrochinon ableitet, wie diese Autoren aus der Fluorescenz der Verbindung schließen wollen. Denn die Liebermannsche Fluorescenzregel der Anthracenderivate[5]) ist bekanntlich nicht ohne Ausnahmen, und dann stimmt die a. a. O. mitgeteilte Analyse weit besser mit dem normalen Diacetyl-*N*-dihydro-anthraphenazinchinon als mit dessen Reduktionsprodukte überein.

Zur Darstellung des

Dibenzoyl-indanthrens (*trans-bisang.*) Dibenzoyl-*N*-dihydro-anthrachinon-azins)

verfährt man folgendermaßen: 1 Teil amorphes oder krystallisiertes Indanthren wird mit 70 Teilen Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Die blaue Lösung färbt sich nach wenigen Minuten braunrot und läßt bei weiterem Sieden keine Farbänderung mehr wahrnehmen[6]). Der Sicherheit halber wurde etwa 1 Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird in verdünnte Sodalösung eingetragen, diese mit Wasserdampf bearbeitet, bis das Benzoylchlorid zerstört und das Benzoylderivat in Pulverform abgeschieden ist — ein Hinweis auf die große Beständigkeit dieses Körpers. Es wird vom Niederschlage abfiltriert, dieser mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet, in 200 Teilen siedendem Xylol gelöst und die Hälfte des Lösungsmittels wieder abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in nahezu theoretischer Ausbeute in mikroskopischen, roten Nadeln aus. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

---

[1]) B. **24**, 4130 [1891]. [2]) Liebermann und Dickhuth, a. a. O.

[3]) Dieselben, B. **24**, 4133 [1891], woselbst noch weitere Beispiele angeführt sind. [4]) A. **380**, 330 [1911]. [5]) B. **13**, 913 [1880].

[6]) Läßt man die braunrote Lösung 1—2 Tage stehen, so tritt langsam ein Farbenumschlag in blau ein, indem das unten angeführte, beim Erwärmen leicht dissoziierende Anlagerungsprodukt von Benzoylchlorid an das Dibenzoylindanthren entsteht.

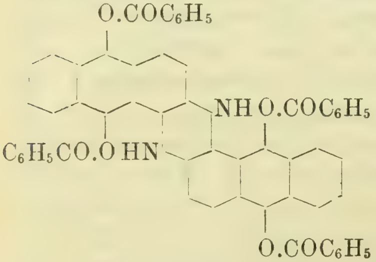
0.0834 g Sbst.: 0.2363 g CO_2, 0.0285 g H_2O. — 0.1052 g Sbst.: 4 ccm N (16.5°, 716 mm).

$C_{42}H_{22}O_6N_2$. Ber. C 77.52, H 3.41, N 4.31.
Gef. » 77.27, » 3.82, » 4.22.

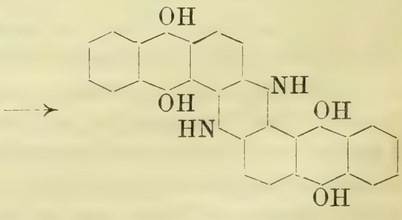
Die Verbindung kann auch aus Indanthren und siedendem Benzoesäure-anhydrid erhalten werden.

Dibenzoyl-indanthren löst sich schwer, gelb bis braunrot, in den üblichen Mitteln, ziemlich leicht in Nitrobenzol, leicht in Pyridin und Chinolin. Benzoylchlorid löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe unter Bildung eines lockeren Additionsprodukts, das schon bei geringer Temperatursteigerung wieder dissoziiert, indem die blaue Lösungsfarbe in ein grünliches Braun umschlägt, um sich beim Abkühlen sofort wieder herzustellen. Durch Vitriolöl wird Dibenzoyl-indanthren sofort verseift und mit der braungelben Farbe des Indanthrens gelöst.

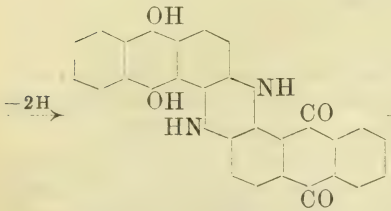
Daß die Benzoyle am Stickstoff gebunden sind, geht aus folgenden Beobachtungen und dem Vergleiche seiner Eigenschaften mit denen des von Scholl und Berblinger (a. a. O.) dargestellten *O*-Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthrens (I) hervor. Während letzteres mit alkoholischem Kali beim Erwärmen alsbald eine blaue Lösung gibt, nämlich die blaue Indanthrenküpe (Dihydroindanthren III), indem das zunächst entstehende, nur in der braunen Hydrosulfit-Küpe beständige Tetrahydro-indanthren (II) sofort zwei Wasserstoffatome



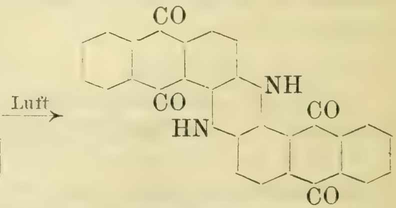
O-Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren
I.



Tetrahydro-indanthren
(nur in der braunen Hydrosulfitküpe
beständig
II.



Dihydro-indanthren
(in der blauen Küpe)
III.



Indanthren
IV.

verliert (a. a. O.), und während diese blaue Lösung erst mit Luftsauerstoff Indanthren abscheidet, wird unser Dibenzoyl-indanthren durch alkoholisches Kali sofort zu Indanthren selbst verseift, das in diesem Reagens unlöslich ist, weshalb auch keine gefärbte Lösung entsteht[1]. Es kann also hier kein Reduktionsprodukt vorliegen, sondern nur ein am Stickstoff benzoyliertes Indanthren, was durch die mitgeteilte Analyse bestätigt wird.

Gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, die beide zugleich verseifend und oxydierend wirken können, zeigt dagegen unser Dibenzoylindanthren vollkommene Übereinstimmung mit dem *O*-Tetrabenzoyl-tetrahydro-indanthren. Es wird wie dieses durch Vitriolöl schon in der Kälte in Indanthren verwandelt, durch konzentrierte Salpetersäure in der Wärme in Anthrachinonazin und gibt mit einer Mischung von reiner konzentrierter Salpetersäure und Eisessig eine blaue Lösung.

Leitet man Chlor etwa 2 Stunden in die siedende rote Lösung von Dibenzoyl-indanthren in Benzoylchlorid, so tritt ein Farbenumschlag in grün ein. Wie die vorläufige Untersuchung des in üblicher Weise aufgearbeiteten Produktes ergab, verläuft die Reaktion unter Abspaltung der Benzoyle und Bildung eines aus Nitrobenzol in dunkelgrünen Nadeln krystallisierenden Monochlor-anthrachinonazin-dichlorids, das durch siedendes Chinolin in blaues Monochlor-indanthren verwandelt wird. Diese Eigenschaften erinnern an das von Scholl, Berblinger und Mansfeld[2] beschriebene Dibrom-anthrachinonazin-dibromid.

3. Verhalten des Indanthrens gegen Natriumalkoholat.

Wenn man amorphes Indanthren in Pulverform bei gewöhnlicher Temperatur, also Bedingungen, unter denen es durch wäßriges und alkoholisches Alkali nicht verändert wird, mit einer konzentrierten Lösung von Natrium in wasserfreiem Methylalkohol übergießt — mit Äthylalkohol ist die Erscheinung dieselbe —, so schlägt die Farbe sofort in ein dunkles Graugrün um, das sich auch im Verlaufe von 24 Stunden nicht weiter verändert. Wird nach dieser Zeit abgesaugt, der Niederschlag 4-mal mit absolutem Methylalkohol gedeckt, 2-mal mit einer Methylalkohol-Äther-Mischung und schließlich mit wasserfreiem Äther ausgewaschen, so bleibt ein schwarzblaues, stark natriumhaltiges Pulver zurück, das nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure folgende Analysenwerte gab:

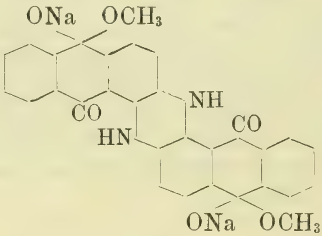
0.1790 g Sbst.: 0.0488 g Na_2SO_4, das sind 8.83% Na.

---

[1] Erst bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Indanthren zu Dihydro-indanthren reduziert und infolgedessen blau gelöst.

[2] B. **40**, 324 [1907].

Die Analyse zeigt, daß auf eine Molekel Indanthren zwei Atome Natrium eingetreten sind. Diese Tatsache kann dreierlei Ursachen haben. Entweder fungiert das Indanthren als schwache Säure, und es werden die beiden Imidwasserstoffe entweder direkt, wie im Carbazol und vielleicht auch im *lin.* Naphthofluoflavin[1]) und dem merkwürdigen Fluorubin[2]), oder nach ihrer Umstellung und der früher schon erörterten Bildung der tautomeren Enolform[3]) durch Natrium ersetzt, oder es handelt sich um die Anlagerung von Natriumalkoholat an die Carbonylgruppen. Die beiden ersten Möglichkeiten werden recht unwahrscheinlich durch unsere Beobachtung, daß das durch Aboxydation der beiden Imidwasserstoffatome aus Indanthren entstehende Anthrachinonazin, wie aus den folgenden Erörterungen ersichtlich, dasselbe Verhalten gegen Natriumalkoholat zeigt wie Indanthren. Es dürfte sich also in beiden Fällen um Additionsprodukte an die Carbonylgruppen handeln[4]), beim Indanthren ein solches etwa von folgender Formel:



,

wobei die Wahl der Carbonyle eine willkürliche ist. Eine solche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{20}O_6N_2Na_2$ müßte theoretisch 8.36% Natrium enthalten, womit der gefundene Wert von 8.83% in guter Übereinstimmung steht.

Durch Wasser wird die Verbindung sofort unter Bildung von Indanthren zersetzt.

Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Aufnahmefähigkeit von Indanthren und Anthrachinonazin für Natriumalkoholat nicht notwendigerweise die gleiche Ursache haben muß.

Anthrachinonazin und Natriummethylat.

Wird das gelbgrüne Anthrachinonazin mit methylalkoholischem Natriummethylat übergossen, so schlägt die Farbe in ein schwärz-

---

[1]) Hinsberg, A. **319**, 274 [1901].

[2]) Hinsberg und Schwantes, B. **36**, 4039 [1903].

[3]) Scholl, B. **36**, 3420 [1903].

[4]) Die Angaben B. **40**, 935, Fußnote 2 [1907] wären dementsprechend zu korrigieren.

liches Braungrün um. Beim Auswaschen mit Methylalkohol wird der Niederschlag grün; nach dreimaligem Auswaschen wurde er analysiert.

0.3582 g Sbst.: 0.0975 g Na_2SO_4.

$C_{30}H_{18}O_6N_2Na_2$. Ber. Na 8.39. Gef. Na 8.82.

Auch diese Verbindung ist somit ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Natriummethylat. Sie ist aber, vielleicht infolge der stärker basischen Eigenschaften des Anthrachinonazins im Vergleiche mit Indanthren[1]), viel unbeständiger als das Additionsprodukt mit Indanthren und wird durch längeres Behandeln mit Methylalkohol vollkommen zersetzt. Dabei bildet sich aber kein reines Anthrachinonazin zurück, der natriumfreie Rückstand bleibt vielmehr grün und besteht aus Anthrachinonazhydrin[2]), wenn man statt Natriummethylat Natriumäthylat verwendet hatte, sogar teilweise aus Indanthren. Anthrachinonazin wird also durch Natriumalkoholat in zweierlei Weise verändert, nämlich zugleich in ein Additionsprodukt verwandelt und reduziert.

Anthrachinon selbst wird unter den angegebenen Bedingungen durch Natriumalkoholat nicht verändert.

Das neue Beobachtungsmaterial erinnert an die von Meisenheimer[3]) bei seinen schönen Untersuchungen über *meso*-Nitroanthracen erhaltenen Verbindungen vom Typus des Anthrachinon-dimethylacetals, $OC<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$, im besonderen aber an die von Binz erhaltenen Additionsprodukte von Natronhydrat bezw. Natriumäthylat an Indigcarmin[4]) und Indigo[5]), sowie das Additionsprodukt von Natronhydrat an Natriumdihydroflavanthren[6]).

---

[1]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3435 [1903].

[2]) Dieselben B. **36**, 3431 [1903].

[3]) A. **323**, 205 [1902]. Vergl. auch die dort über die Ursache der Additionsfähigkeit angestellten Spekulationen.

[4]) Bericht des 5. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903, Sektion IV B, Band II, S. 972.

[5]) Z. Ang. **19**, 1415 [1906]; B. **44**, 1225 [1911].

[6]) Scholl, B. **41**, 2306 [1908]. Den Angriffspunkt des Natronhydrats bildet vielleicht auch dort das Carbonyl.

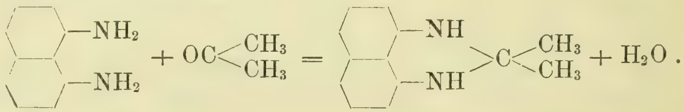
232. Franz Sachs und R. B. Forster: Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalin-Reihe. III. Abkömmlinge des *o,p*-Dinitrophenyl-amino-(1)-naphthyl-amins-(8).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

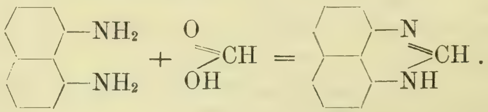
In der ersten ausführlichen Arbeit über Periringschlüsse, die F. Sachs vor etwa 2 Jahren in den Annalen der Chemie (**365**, 53—166) veröffentlicht hat, waren hauptsächlich zwei Klassen von Ringschlüssen studiert worden, die sich beim Perinaphthylendiamin mit Leichtigkeit erzielen ließen, nämlich mit Carbonylverbindungen und mit Säuren (resp. Säureestern, Säurechloriden usw.).

Im ersteren Falle bildet sich z. B. aus dem Diamin und Aceton[1]) ein säurebeständiger Körper,

I. 

Es tritt hier also auf je ein Molekül des Ausgangskörpers ein Molekül Wasser aus, das Reaktionsprodukt besitzt mithin die Zusammensetzung der Schiffschen Basen, aber nicht ihre Eigenschaften (Verhalten gegen Säuren, Farblosigkeit).

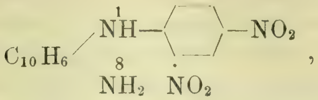
Bei der Reaktion mit Säuren treten dagegen zwei Moleküle Wasser aus, und es entstehen den Pyrimidinen analoge Verbindungen, im einfachsten Falle aus Naphthylendiamin und Ameisensäure die Perimidin genannte Verbindung:

II. 

Da alle diese Reaktionen sich überraschend glatt vollzogen und Periringe in vielen modernen Küpenfarbstoffen enthalten sind, schien uns die Ausdehnung der Untersuchung auf Naphthylendiamine, die in der Aminogruppe substituiert sind, erwünscht, trat doch auch bei den in der ersten Abhandlung beschriebenen Fällen stets dann Farbe auf, wenn im neuen Ringe eine Doppelbindung vorhanden war. Als substituiertes Diamin mußte zunächst, in Rücksicht auf Reaktion II, ein solches gewählt werden, in dem nur ein einziges

[1]) Vergl. auch D. R.-P. 121228 und 122475.

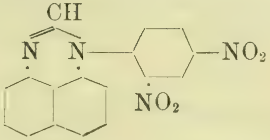
Wasserstoffatom ersetzt war. Da bei der Methylierung die Isolierung des Monomethylderivates wohl großen Schwierigkeiten begegnet wäre, wandten wir uns zu dem schon in der ersten Abhandlung am Ende kurz beschriebenen *o,p*-Dinitrophenyl-amino-(1)-naphthylamin-(8),



dessen Darstellung sehr leicht gelingt. Die Größe des eingetretenen Substituenten verhindert dabei ohne weiteres die Bildung eines *di*-phenylierten Produkts.

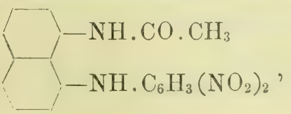
Bei der Untersuchung dieser Substanz ergab sich, daß die Einführung des räumlich recht umfangreichen und gleichzeitig stark negativen Dinitrophenyl-Radikals die Reaktionsfähigkeit des Naphthylendiamins stark herabsetzt. Es gelang uns nicht in jedem analogen Falle, Ringschluß zu erhalten, und auch in denjenigen Fällen, bei denen er eintrat, war er nur unter energischeren Bedingungen zu erzielen. Eine vergleichende Gegenüberstellung der studierten Reaktionen mag dies erläutern.

Während das Perimidin aus dem Naphthylendiamin und verdünnter Ameisensäure sich bei halbstündigem Kochen bildet, konnte die analoge Verbindung I erst bei 8-stündigem Kochen mit wasser-

I. 

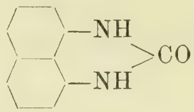
freier Ameisensäure erhalten werden. Sie ist, wie zu erwarten war, erheblich weniger basisch als das Perimidin, das aus der Reaktionslösung als ameisensaures Salz isoliert wurde. Bei der neuen Verbindung fällt die freie Base aus, die allerdings mit Pikrinsäure ein Salz bildet.

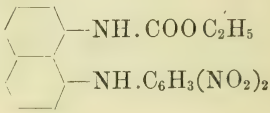
Die Reaktion zwischen Ameisensäure und dem unsubstituierten wie dem substituierten Diamin verläuft also in gleicher Weise. Schon die Anwendung von Essigsäure anstatt ihres niedrigeren Homologen ändert aber das Resultat. Wenn man nämlich Essigsäureanhydrid auf Dinitrophenylamino-naphthylamin einwirken läßt, so erhält man in der Kälte sowohl, wie in der Wärme nur das Monoacetylderivat II,

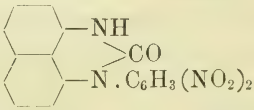
II. 

ein Ringschluß findet demnach nicht statt. In der gleichen Weise, unter Bildung der Acylderivate reagieren Benzoylchlorid und Cinnamoylchlorid.

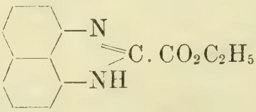
Der pericyclische Harnstoff des Naphthalins (III) konnte aus Naphthylendiamin nach den Angaben der ersten Arbeit leicht mittels Chlorkohlensäureester oder Phosgen oder Cyansäure und endlich bei erhöhter Temperatur mittels Kohlensäureester erhalten werden. Mit unserer Dinitroverbindung reagierte der letztgenannte Ester überhaupt nicht, Phosgen nur schwierig, mit Chlorkohlensäureester entstand aber die Verbindung IV; beim Erhitzen im Vakuum über ihren Schmelzpunkt spaltete sich aus ihr ein Molekül Alkohol unter Bildung des cyclischen Harnstoffes V ab.

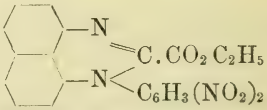
III. 

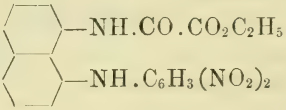
IV. 

V. 

Mit Oxalsäureester entsteht bekanntlich aus Naphthylendiamin der prachtvoll krystallisierende rote Aguiarsche Körper VI, dessen Konstitution durch Sachs und Voß aufgeklärt wurde; sein Dinitrophenylderivat VII konnten wir aus unserem Ausgangsmaterial zwar

VI. 

VII. 

VIII. 

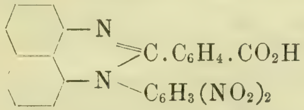
in der gleichen Weise erhalten, aber nur als Nebenprodukt; das Hauptprodukt ist eine Verbindung VIII mit offener Kette.

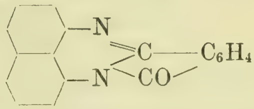
Zwei analoge Verbindungen, eine mit offener Kette und ein Perimidinderivat erhält man aus unserer Dinitroverbindung mit Bernsteinsäureanhydrid; die erstere entsteht bei nur kürzerer Einwirkung der Komponenten auf einander, die zweite bei vierstündigem Erhitzen in Eisessiglösung.

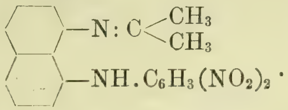
Aus Naphthylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid bildet sich zunächst die der eben erwähnten zweiten Substanz entsprechende

Perimidyl-propionsäure [1]), die bei weiterem Erhitzen in das Succinoperinon [2]) übergeht, eine Reaktion, die sich beim phenylierten Derivat natürlich nicht vollziehen kann, da das dazu nötige vierte Wasserstoffatom in den Aminogruppen fehlt.

Wie beim unsubstituierten Diamin, so erfolgt auch bei unserem Ausgangsmaterial die Kondensation am leichtesten mit Phthalsäureanhydrid. Die 1-*o*,*p*-Dinitrophenyl-perimidin-2-phenyl-*o*-carbonsäure (IX) fällt schon bei kurzem Kochen der Komponenten in Eisessiglösung aus, ohne daß hier eine Verbindung mit offener Kette sich bildet; der beim Naphthylendiamin beobachtete weitere Ringschluß zum Phthaloperinon (X) (l. c. S. 117) muß auch hier wegen Fehlens des 4. Wasserstoffatoms unterbleiben.

IX. 

X. 

XI. 

Während demnach bei den Carbonsäuren nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Naphthylendiamins und seines Dinitrophenylderivates bestehen, zeigt sich mit Carbonylverbindungen, wie Aceton und Acetessigester, ein prinzipieller Unterschied; es bilden sich nämlich in diesen Fällen keine säurebeständigen Verbindungen mit Perring (vergl. oben, Gleichung I), sondern es entstehen die zu den Ketonen gehörigen Naphthylimide XI, die in den vorliegenden Fällen sogar außerordentlich unbeständig gegen Säuren sind und schon beispielsweise durch Essigsäure wieder gespalten werden.

Endlich versagt Schwefelkohlenstoff, der mit Naphthylendiamin außerordentlich leicht unter Bildung des cyclischen Peri-naphthylenthioharnstoffes reagiert, dem dinitrophenylierten Derivat gegenüber vollständig; dagegen bilden sich aus ihm und Phenylsenföl resp. Phenylisocyanat in normaler Weise Harnstoffe.

Auch die in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Verbindungen besitzen eine tiefere Farbe, wenn in Peristellung ein Ring geschlossen ist; ebenso haben ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure in diesem Falle intensive Färbungen, die im Gegensatz zu denen der Verbindungen mit offener Kette bei mäßigem Erwärmen nicht verblassen.

---

[1]) A. **365**, 131. [2]) l. c. S. 132.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Monocarbonsäuren.

1. Ameisensäure: 1-*o*,*p*-Dinitrophenyl-perimidin, Formel I (S. 1739).

1 g Dinitrophenylamino-naphthylamin wurde mit 10 ccm wasserfreier Ameisensäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Erkalten schieden sich 0.85 g eines rotbraunen Pulvers ab, bei fast völliger Neutralisation noch 0.1 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz die Substanz bei 175° und zersetzte sich bei 265°. Unlöslich in Alkalien, mit brauner Farbe löslich in konzentrierter Schwefelsäure.

$C_{17}H_{10}O_4N_4$. Ber. C 61.06, H 3.02, N 16.77.[1])
Gef. » 60.91, 60.86, » 3.33, 2.99, » 16.84.

Pikrat. Fällt aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten in orangeroten Krystallen aus, die bei 232° schmelzen.

$C_{23}H_{13}O_{11}N_7$. Ber. N 17.41. Gef. N 17.84.

2. Essigsäure: 1-Acetylamino-8-*o*,*p*-dinitrophenylamino-naphthalin, Formel II (S. 1739).

Aus 1.6 g Dinitroverbindung und 20 ccm Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Nach dem Erkalten scheiden sich 1.3 g einer gelben, analysenreinen Substanz aus. Schmp. 237°. Läßt sich gut aus Alkohol krystallisieren. In konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit dunkelgelber Farbe löslich, die beim Erwärmen verschwindet.

$C_{18}H_{14}O_5N_4$. Ber. C 58.99, H 3.85, Cl 15.31.
Gef. » 59.04, » 3.80, » 15.34.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte bildet sich eine Tetranitroverbindung vom Schmp. 248°, gelbe Krystalle.

3. Benzoesäure: 1-Benzoylamino-8-*o*,*p*-dinitrophenylamino-naphthalin, $C_{10}H_6<^{NH.CO.C_6H_5}_{NH.C_6H_3(NO_2)_2}$.

In 20 ccm siedendes Benzoylchlorid wurden 2 g Dinitrokörper eingetragen; unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung schied sich ein gelber Niederschlag ab. Man ließ 1/4 Stunde auf dem Wasserbade stehen, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Alkohol. Krystalle aus Eisessig oder Xylol, in den übrigen Lösungsmitteln

[1]) Die Analysendaten selbst, sowie experimentelle Einzelheiten wolle man in der Dissertation des Herrn Forster, Berlin 1911, nachsehen.

schwer löslich; Schmp. 271—272°. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bernsteingelb, beim Erwärmen viel heller.

$C_{23}H_{16}O_5N_4$. Ber. N 13.09. Gef. N 13.13.

4. *Zimtsäure:* 1-Cinnamoylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH.CO.CH:CH.C_6H_5\\NH.C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$.

Aus 1 g Dinitroverbindung und 5 ccm Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbade innerhalb 1/2 Stunde. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Xylol. Schmp. 258—259°. Gelbe Krystalle, die in konzentrierter Schwefelsäure mit bernsteingelber Farbe, die beim Erhitzen verschwindet, löslich sind.

$C_{25}H_{18}O_5N_4$. Ber. C 66.05, H 3.99, N 12.34.
Gef. » 66.40, » 4.21, » 12.66.

B. Einwirkung von Kohlensäure-Derivaten.

1. *Chlorkohlensäureäthylester:* 1-Carbäthoxylamino-8-*o,p*-dinitrophenylamino-naphthalin, Formel IV (S. 1740).

Beim Erhitzen von 1 g Dinitrokörper mit 10 g Chlorkohlensäureäthylester während 17 Stunden auf 100° im Rohr wurden 1.1 g orangefarbene Krystalle erhalten, die bei 184—185° schmolzen und sich bei 260—270° zersetzen. Für die Analyse wurde die Substanz aus Chloroform durch Petroläther gefällt.

$C_{19}H_{16}O_6N_4$. Ber. C 57.55, H 4.07, N 14.15.
Gef. » 57.42, » 4.05, » 14.20.

Abspaltung von Alkohol: 1-*o,p*-Dinitrophenyl-dihydro-perimidon-(2), Formel V (S. 1740).

1.54 g der letztbeschriebenen Substanz wurden an der Pumpe bei 10—12 mm Druck auf 193° (siedendes Dimethylanilin) erhitzt. Die Substanz schmolz dabei zuerst, dann entwichen Bläschen, und nach etwa 1 1/2 Stdn. erstarrte die Masse zu roten Krystallen. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.17 g, entsprechend 11.1 %, während für ein abgespaltenes Mol. Alkohol 11.6 % berechnet sind. Die Krystalle wurden in 100 ccm Xylol gelöst; beim Erkalten schieden sich 0.97 g in roten, dreieckigen Prismen aus. Beim Erhitzen färben sie sich gegen 150° dunkel und schmelzen bei 267—268° unter Zersetzung. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, leichter in Eisessig, Amylalkohol, Xylol, Pyridin und Nitrobenzol. Die aus Xylol umkrystallisierte Verbindung enthält 1/2 Mol. des Lösungsmittels als Krystallxylol, das erst bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° entweicht (Ge-

wichtsverlust: Ber. 13.15, Gef. 12.51 %). Die so getrockneten Krystalle gaben auf die folgende Formel stimmende Zahlen:

$C_{17}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 16.01. Gef. N 16.12.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure hellgelb, beim Erwärmen rötlicher.

2. *Phosgen*

lieferte in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat den gleichen cyclischen Harnstoff; die Reaktion erfolgt jedoch ziemlich langsam.

3. *Phenylisocyanat:* 8-*o,p*-Dinitrophenylamin-naphthyl-(1)-Phenyl-Harnstoff, $C_{10}H_6{<}{NH.CO.NH.C_6H_5 \atop NH.C_6H_3(NO_2)_2}$.

Aus 2 resp. 0.82 g der Komponenten in 80 ccm trocknem Xylol unter Erwärmen. Ausbeute 2.7 g orangefarbenes Krystallpulver, das bei 229—230° ohne Veränderung schmilzt. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Erhitzen fast verschwindet. Gut löslich in Essigester, Eisessig und Nitrobenzol, weniger in Amylalkohol, Xylol, Toluol, Alkohol, Benzol, Petroläther und Äther. Zur Analyse wurde aus etwas verdünnter Essigsäure umgelöst.

$C_{23}H_{17}O_5N_5$. Ber. C 62.28, H 3.86, N 15.81.
Gef. » 62.36, » 3.88, » 15.69.

4. *Phenylsenföl:* 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-Phenyl-Thioharnstoff.

1½ g Dinitroverbindung und 5 ccm Phenylsenföl wurden in 200 ccm trocknem Chloroform 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit Petroläther verdünnt und stehen gelassen. Es schieden sich 1.47 g glänzende, orangerote Krystalle ab; nach dreimaligem Umfällen unter Benützung dieser beiden Lösungsmittel schmolzen sie bei 182°; gut löslich in Chloroform, Essigester, Xylol, Aceton, Amylalkohol, weniger in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther; in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löslich, die sich bei starkem Erhitzen in rot verwandelt.

$C_{23}H_{17}O_4N_5S$. Ber. C 60.10, H 3.73, S 6.98.
Gef. » 59.96, » 3.83, » 6.75.

C. Einwirkung von Dicarbonsäuren.

1. *Oxalsäuredimethylester:* 8-*o,p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-oxamidsäuremethylester, $C_{10}H_6{<}{NH.CO.COOCH_3 \atop NH.C_6H_3(NO_2)_2}$.

Durch Erhitzen von 1 g Dinitroverbindung mit der 10-fachen Menge Ester im Rohr auf 100° während 7 Tagen, Auskochen der Schmelze

mit 1/2 l Wasser, Abfiltrieren und Waschen mit heißem Wasser wurden 1.15 g eines braunen; krystallinischen Pulvers erhalten, das in 100 ccm Aceton gelöst und mit Tierkohle behandelt wurde. Zu der siedenden Lösung wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben und nochmals aufgekocht; dabei schieden sich 0.75 g flockige gelbe Krystalle vom Schmp. 209—210° ab.

$C_{19}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 55.59, H 3.44, N 13.66.
Gef. » 55.16, » 3.66, » 13.62.

2. *Oxalsäurediäthylester:* 8-*o*,*p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-oxamidsäureäthylester und 1-*o*,*p*-Dinitrophenyl-perimidin-2-carbonsäureäthylester (Formel VII, S. 1740).

Darstellung wie beim Methylester. Es entsteht ein Gemenge von gelben und roten Krystallen. Die ersteren schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 191—192° ohne Zersetzung, sie bilden das Hauptprodukt; die roten Krystalle sind leichter löslich und schmelzen etwa 20° tiefer. In den gelben liegt eine Verbindung mit offener Kette vor; durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure erhält man daraus den Dinitrokörper wieder. Die rote Verbindung stellt ein Perimidinderivat dar, das sich aus der gelben Verbindung durch Erhitzen jedoch nicht erhalten ließ; seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braun.

Analysen der gelben Verbindung $C_{10}H_6[NH.C_6H_3(NO_2)_2].CO.CO_2C_2H_5$.
$C_{20}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 56.58, H 3.80, N 13.21.
Gef. » 56 31, » 3.74, » 13 30.

Analysen der roten Verbindung (Formel VII).
$C_{20}H_{14}O_6N_4$. Ber. C 59.09, H 3.47, N 13.80.
Gef. » 58.25, » 3.58, » 14.03.

3. *Bernsteinsäure:*

a) 8-*o*,*p*-Dinitrophenylamino-naphthyl-(1)-succinamidsäure

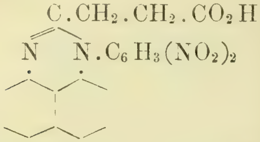
$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NH.CO.CH_2.CH_2.COOH.\\ \diagdown NH.C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$$

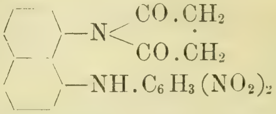
Entsteht, wenn man 3.2 g Dinitroverbindung in heißem Eisessig mit 1 g in Eisessig gelöstem Bernsteinsäureanhydrid versetzt 1/4 Stunde kocht, abkühlt und dann Wasser hinzugibt. Dabei fallen 3.4 g eines hellgelben krystallinischen Pulvers aus. Löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, weniger in Benzol, Chloroform und Äther, kaum in Wasser, unlöslich in Ligroin; in Alkalien mit roter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit roter, beim Erhitzen verblassender Farbe löslich. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man Krystalle, die etwa ein Mol. Alkohol

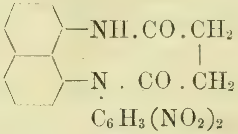
enthalten, sich bei 190° rot färben und bei 227° unter Blasenwerfen schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 56.59, H 3.80, N 13.21.
Gef. » 56.32, » 4.02, » 13.32.

b) Anhydroverbindung:

A. 

B. 

C. 

Läßt man die in Versuch 3a beschriebene Eisessiglösung mindestens 4 Stunden am Rückflußkühler kochen, so erhält man anstatt des gelben Reaktionsproduktes ein rotes, in Alkohol schwer lösliches in einer Menge von 3.5 g, das wie das gelbe ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 227° ohne Zersetzung. Diese Substanz, die in Chloroform, Eisessig und Aceton gut löslich, sonst schwer oder nicht löslich ist, unterscheidet sich von der vorhergehenden durch den Mindergehalt von einem Mol. Wasser. Diese Wasserabspaltung kann in dreierlei Weise vor sich gegangen sein: Formel A würde zu einem Perimidinderivat führen, Formel B ein Naphthylsuccinimid darstellen und Formel C ein Naphthylensuccindiamid. Wir bevorzugen wegen der mit Wasserabspaltung verbundenen Farbvertiefung die erste, obgleich die rote Substanz in kalten Alkalien unlöslich ist (dagegen löslich in warmen), was mehr zu gunsten der anderen sprechen würde, wenn man nicht innere Salzbildung annimmt. Auch die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, grüngelb, beim Erhitzen grüner werdend, spricht für eine Perimidinverbindung. Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisiert; die so erhaltenen, ziemlich großen, gelben Krystalle enthalten ½ Mol Benzol (Gewichtsverlust bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 125° unter Rotfärbung 9.06 % anstatt 8.77 %).

Analyse der benzolfreien Substanz:

$C_{20}H_{14}O_6N_4$. Ber. C 59.09, H 3.47, N 13.80.
Gef. » 58.92, » 3.38, » 13.96.

4. *Phthalsäure:* 1-*o*,*p*-Dinitrophenyl-2-*o*-carboxyphenyl-perimidin (Formel IX, S. 1741).

Man kocht eine Lösung von 1.6 g Dinitrokörper und 0.8 g Phthalsäureanhydrid in Eisessig bis zur Bildung eines gelben Niederschlags.

Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und im Dampfschrank getrocknet. Die so erhaltenen gelben Krystalle waren ohne weitere Nachbehandlung analysenrein, ihr Schmelzpunkt lag bei 297°. Ausbeute 2.1 g. Sie lassen sich aus Eisessig (1 : 140) oder aus Pyridin umkrystallisieren; auch in Anilin lösen sie sich gut, während sie sonst sehr schwer löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit dunkelblauer Farbe auf, die beim Erhitzen in dunkelrot umschlägt.

$C_{24}H_{14}O_6N_4$. Ber. C 63.41, H 3.11, N 12.34.
Gef. » 63.33, » 3.11, » 12.67.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhält man die entsprechende Diaminoverbindung, die bis 340° noch nicht geschmolzen ist, während ihr Pikrat bei 220° schmilzt; sie wird von konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen röter wird.

D. Einwirkung von Carbonylverbindungen.

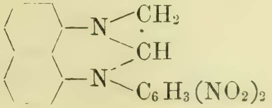
1. Formaldehyd.

Wenn man zu einer Lösung von 2 g Dinitroverbindung in 120 ccm Eisessig und 15 ccm verdünnter Salzsäure bei 60° 15 ccm 35-proz. Formaldehydlösung zugibt, so fällt sofort ein roter Niederschlag in einer Menge von 1.6 g aus. Diese Substanz enthält noch Chlor; um sie von anhaftender Salzsäure zu befreien, haben wir sie in 30 ccm Anilin gelöst und mit 80 ccm Alkohol gefällt, dann nochmals in 25 ccm Pyridin aufgenommen und durch 50 ccm Petroläther gefällt, schließlich mit Petroläther gut ausgewaschen. Sie ist leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, schwerer in Chloroform, Aceton und Essigester, noch weniger in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Xylol. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkler Bernsteinfarbe aufgenommen; diese Lösung verkohlt beim Erwärmen leicht. Beim Erhitzen des trocknen Pulvers erfolgt Verpuffung, ohne vorheriges Schmelzen.

Auf Grund der Analyse ist die Verbindung aus 1 Mol Dinitroverbindung und 2 Molen Formaldehyd unter Austritt von 2 Molen Wasser entstanden:

$$C_{16}H_{12}O_4N_4 + 2\,CH_2O = C_{18}H_{12}O_4N_4 + 2\,H_2O.$$

Dem würde etwa die folgende Formel entsprechen, die wir aber unter Vorbehalt geben, da auch eine höher molekulare Verbindung vorliegen könnte:



$C_{18}H_{12}O_4N_4$. Ber. C 62.05, H 3.48, N 16.10.
Gef. » 62.39, » 3.73, » 16.25.

2. *Aceton:* 8-*o*,*p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetons (Formel XI, S. 1741).

Durch Erhitzen der Dinitroverbindung mit der 50-fachen Menge Aceton während einer Stunde und darauffolgendes Einengen auf das halbe Volumen. Gelbe Krystalle, die sich aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkrystallisieren lassen. Schmilzt bei 166—167°, leicht wieder in die ursprünglichen Komponenten spaltbar, z. B. durch Essigsäure und selbst durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol.

$C_{19}H_{16}O_4N_4$. Ber. C 62.61, H 4.42, N 15.39.
Gef. » 62.66, » 4.53, » 15.75.

3. *Acetophenon:* 8-*o*,*p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetophenons, $C_{10}H_6<{NH.C_6H_3(NO_2)_2 \atop N:C(CH_3).C_6H_5}$.

$^1/_2$ g Dinitrokörper wurden in $2^1/_2$ ccm Acetophenon 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit 10 ccm Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich 0.43 g roter Krystalle aus, die nach dem Aufstreichen auf Ton gelb wurden. Löslich in Chloroform, Xylol, Essigester, Toluol, Nitrobenzol und Pyridin, kaum in Benzol und Alkohol, in Eisessig unter Zersetzung; zur Analyse wurde zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 163—164°.

$C_{24}H_{18}O_4N_4$. Ber. N 13.15. Gef. N 13.30.

4. *Acetessigsäureäthylester:* 8-*o*,*p*-Dinitrophenyl-amino-naphthylimid-(1) des Acetessigsäureäthylesters,

$$C_{10}H_6<{NH.C_6H_3(NO_2)_2 \atop N:C(CH_3).CH_2.COOC_2H_5}.$$

Darstellung wie beim Acetophenon, Ausbeute 2.3 g aus 2 g Dinitroverbindung; bildet sich auch beim Stehen der Komponenten in der Kälte nach mehreren Tagen in großen Krystallen. Zur Analyse wurde aus einem Gemische von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 167—168°. Löslich in Amylalkohol, Essigester, weniger in Benzol und Alkohol; durch Essigsäure wird die Verbindung wieder rückwärts zerlegt.

$C_{22}H_{20}O_6N_4$. Ber. C 60.52, H 4.62, N 12.85.
Gef. » 60.47, » 4.34, » 13.09.

233. Arnold Reissert: Ein neuer Weg zur Gewinnung von Acenaphthenchinon aus Acenaphthen.

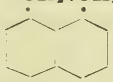
[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juni 1911.)

Nachdem das Acenaphthenchinon wegen der daraus erhältlichen, durch Farbenpracht und Echtheit ausgezeichneten indigoiden Farbstoffe zu einem begehrten Material für die Industrie geworden ist, wird es heute in mehreren Fabriken technisch hergestellt. Da aber schon das als Ausgangsmaterial dienende Acenaphthen des Steinkohlenteers wegen der vielfachen Destillationen, welche zu seiner Reindarstellung erforderlich sind, einen recht hohen Preis besitzt, und da ferner die Oxydation zum Chinon, welche nach dem Gräbeschen[1]) Verfahren mit Bichromat und Eisessig vorgenommen wird, wenig befriedigende Ausbeuten gibt, habe ich mich bemüht, einen neuen Weg zu finden, um Acenaphthen in das Chinon überzuführen.

Die Formel des Acenaphthens,

$CH_2.CH_2$



weist zwei Methylengruppen auf, welche zwar in einem Ringe angeordnet sind, aber doch wegen der eigentümlichen Lagerung der Bindungen in dem Fünfring, dem sie angehören, als aliphatische Seitenketten betrachtet werden dürfen. Andererseits konnte man von ihnen eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit erwarten, etwa wie bei den Methyl-Seitenketten nitrierter Toluole.

Ich habe daher den Versuch gemacht, die Wasserstoffatome dieser Methylengruppen durch stickstoffhaltige Reste zu ersetzen, indem ich salpetrige Säure unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Acenaphthen zur Reaktion brachte[2]).

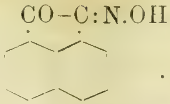
Dabei zeigte sich die eigentümliche Tatsache, daß die salpetrige Säure nur in Gegenwart von Alkohol, also in Gestalt eines Alkylnitrits, und ferner nur bei Anwesenheit von Salzsäure und bei höherer Temperatur auf das Acenaphthen einwirkt; und ferner ergab sich, daß es nicht gelingt, die Reaktion auf eine der Methylengruppen zu beschränken, sondern daß beide gleichzeitig in Reaktion treten, indem eine zur Carbonylgruppe oxydiert wird, während die andere eine Ox-

---

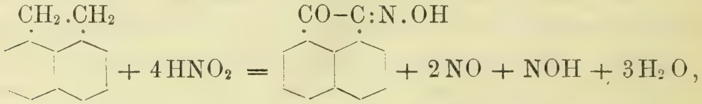
[1]) Gräbe, B. **20**, 659 [1887]; Gräbe und Gfeller, B. **25**, 654 [1892]; A. **276**, 1 [1893].

[2]) Vergl. auch Kalle & Co., Pat. 228698.

imidogruppe aufnimmt. Das Endprodukt ist mithin ein Monoxim des Acenaphthenchinons,



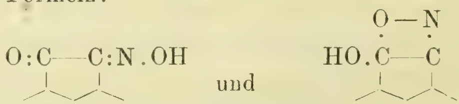
Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung von 4 Molekülen salpetriger Säure auf 1 Mol. Acenaphthen erhalten, woraus sich als wahrscheinlichster Ausdruck für den Vorgang die folgende Gleichung ergibt:



d. h. die salpetrige Säure wird, soweit sie nicht in das Acenaphthen eintritt, zum größeren Teil zu Stickoxyd, dessen Entstehung in großen Mengen stets nachzuweisen war, zum kleineren zu Stickoxydul reduziert.

Das entstandene Oxim erwies sich nur zum Teil als identisch mit dem bekannten Monoxim, welches aus Acenaphthenchinon und Hydroxylamin erhalten wird[1]); der größere Teil bestand aus einer damit isomeren Verbindung, welche aber in ihrem gesamten Verhalten den Charakter eines Oxims aufweist und leicht, z. B. durch längeres Kochen mit Eisessig, in das bekannte Oxim übergeht.

Ob die beiden Oxime als stereoisomer oder als strukturisomer im Sinne der Formeln:



aufzufassen sind, wurde nicht weiter untersucht.

Während das bekannte, auch aus dem Chinon mit Hydroxylamin erhältliche Oxim beim Erwärmen mit starken Säuren ziemlich glatt unter Abspaltung der Oximidogruppe in Acenaphthenchinon übergeht, wandelt sich die isomere Verbindung bei der gleichen Behandlung hauptsächlich in Naphthalimid bezw. dessen Spaltungsprodukte, Naphthalsäure und Ammoniak, um.

Darstellung der isomeren Oxime.

50 g Acenaphthen (1 Mol.-Gew.) werden in einem mit Gaszuleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben in 250 g Amylalkohol in der Hitze gelöst und in die fortdauernd im Sieden erhaltene Lösung unter

[1]) Francesconi und Pirazzoli, G. **33**, I 42 [1903].

beständigem Einleiten eines Stromes trockner Salzsäure 150 g Amylnitrit (4 Mol.-Gew.) im Verlauf einer Stunde nahe am Boden des Kolbens eingetropft. Man kocht darauf noch eine Viertelstunde, bis keine Stickoxyddämpfe mehr durch den Kühler entweichen, und treibt den Amylalkohol mit Wasserdampf ab, wobei geringe Mengen nicht angegriffenen Acenaphthens mit übergehen.

Der feste Kolbenrückstand wird mit verdünnter Natronlauge verrieben, solange diese noch etwas aufnimmt, von unlöslichen, halbfesten Massen abfiltriert und aus der mit Tierkohle behandelten alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Gemisch der Oxime gefällt, welches auf diese Weise als hellgelbe, krystallinische Masse erhalten wird. Die Ausbeute an Oxim betrug 48.3 g, entsprechend 75.5 % der Theorie. Der Amylalkohol wurde rektifiziert und so 322 g wiedergewonnen statt der als Lösungsmittel und in Gestalt von Amylnitrit angewandten 363 g. Es scheint, daß ein Teil des Amylalkohols bei der Reaktion in höher oxydierte Produkte übergeht.

Man kann die Reaktion auch in der Weise vornehmen, daß man das Acenaphthen in siedendem Äthylalkohol löst und gleichzeitig Salzsäuregas und die Dämpfe von Äthylnitrit einleitet. Letzteres stellt man zweckmäßig in der Weise dar, daß man zu einer in einem Fraktionierkolben befindlichen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in etwas erwärmtem, verdünntem Alkohol verdünnte Schwefelsäure zutropfen läßt. Die Ausbeute ist aber geringer als bei Anwendung von Amylnitrit, wohl infolge der großen Flüchtigkeit des Äthylnitrits.

Die Trennung der beiden Oxime läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Acidität folgendermaßen durchführen: Man kocht das rohe Oxim längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung, wobei ein Teil unter Kohlensäure-Entwicklung in Lösung geht. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich das Gelöste zum Teil wieder aus, der Rest kann durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden. Das in der heißen Soda nicht Gelöste stellt das neue Oxim dar. Es ist wesentlich schwerer löslich als das bekannte. Durch rasches Umkrystallisieren aus Eisessig kann man es in kleinen, weichen, schwach gelb gefärbten Kryställchen erhalten, welche sich bei 207° unter schwacher Verpuffung plötzlich zersetzen. Kocht man jedoch längere Zeit mit Eisessig, so fällt beim Erkalten nichts mehr aus, und die mit Wasser gefällte Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren die Eigenschaften des bekannten Oxims; es hat also Umlagerung stattgefunden.

Das aus der heißen Sodalösung auskrystallisierte Produkt ist noch ein Gemenge und kann durch nochmalige Wiederholung des Trennungsverfahrens weiter in die Komponenten gespalten werden.

Die in der kalten Sodalösung verbliebene Verbindung wird nach dem Ausfällen mit Kohlensäure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, weichen, hellgelben Kryställchen erhalten,

welche im Capillarrohr je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 220° oder etwas höher unter Dunkelfärbung zum Teil schmelzen, dann wieder fest werden und sich zwischen 290° und 300° vollständig verflüssigen. Dieses Verhalten erklärt sich wahrscheinlich durch einen Übergang in das mit dem Oxim isomere Naphthalimid, dessen Schmelzpunkt bei 300° liegt. Dieses Oxim ist identisch mit dem Körper, den man durch Behandeln des Acenaphthenchinons mit Hydroxylamin erhalten kann[1]) und für welchen der Schmp. 230° angegeben ist.

Oxim vom Verpuffungspunkt 207°:

0.2345 g Sbst.: 0.6278 g CO_2, 0.0798 g H_2O. — 0.2045 g Sbst.: 12.75 ccm N (10°, 749 mm).

$C_{12}H_7NO_2$. Ber. C 73.07, H 3.58, N 7.11.
Gef. » 73.02, » 3.80, » 7.32.

Oxim vom Zersetzungspunkt 220°:

0.1576 g Sbst.: 0.4194 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1587 g Sbst.: 0.4272 g CO_2, 0.0540 g H_2O. — 0.1735 g Sbst.: 0.4627 g CO_2, 0.0548 g H_2O. — 0.2085 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{12}H_7NO_2$. Ber. C 73.07, H 3.58, N 7.11.
Gef. » 72.58, 73.41, 72.73, » 3.63, 3,81, 3.45, » 6.94.

Darstellung von Acenaphthenchinon aus dem Oxim.

Zur Überführung des Oxims vom Schmp. 220° in das Acenaphthenchinon wird das Oxim in der 7-fachen Menge 75-prozentiger Schwefelsäure in gelinder Wärme gelöst und die Lösung eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich ein dicker Brei gelber Nädelchen bildet. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab und digeriert längere Zeit mit warmer, verdünnter Natronlauge. Das Ungelöste wird aus Eisessig umkrystallisiert und das Chinon so in gelben Nädelchen vom Schmp. 262—263° erhalten, welche sich durch die prächtige Blaufärbung beim Verreiben mit Schwefelnatrium und wenig Wasser[2]) als Acenaphthenchinon zu erkennen geben.

Hrn. Dr. Brune, der mich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen tatkräftig unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

[1]) loc. cit. [2]) Kalle & Co., Pat. 224979.

234. E. Wedekind: Über das Verhalten von Zirkonoxyd gegen Flußsäure.

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

Bei der Analyse von Zirkonsiliciden, von siliciumhaltigem Zirkonmetall, sowie von Mischungen der beiden Oxyde sollte der Silicium- bezw. Kieselsäuregehalt durch einfaches Abrauchen mit Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure ermittelt werden. Hierbei ergaben sich häufig mehr oder minder große Verluste an Zirkon. Bei der Analyse von Zirkonmetall haben bereits L. Weiß und E. Neumann [1]) ähnliche Beobachtungen gemacht: bei Anwendung größerer Mengen Flußsäure zur Auflösung des Metalles wurden die Werte für Zirkon immer kleiner, so daß eine geringe Verflüchtigung — als Tetrafluorid — angenommen wurde. Über das Verhalten des Zirkonoxydes gegen Flußsäure findet man in den Handbüchern der anorganischen Chemie die Angabe, daß diese Säure das Oxyd — auch das geglühte — auflöst; hierbei entsteht, wie beim Lösen des Hydrats [2]) in Flußsäure, Zirkontetrafluorid bezw. Zirkonfluorwasserstoffsäure. Das Fluorid soll beim Eindampfen nach Marignac [3]) glänzende Krystalle des Hydrates $ZrF_4, 3H_2O$ liefern, die beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure abgeben und bei Rotglut vollständig in das Oxyd übergehen. Das Tetrafluorid selbst kann nach Wolter [4]) bis zur beginnenden Rotglut des Gefäßbodens längere Zeit erhitzt werden; andererseits läßt es sich aber sublimieren.

Einige Versuche über die Flüchtigkeit des Zirkons [5]) bei Verwendung von wechselnden Mengen Flußsäure bezw. Schwefelsäure haben nun Folgendes ergeben:

HF	H_2SO_4	Gewichtsverlust
viel	viel verd.	2.0%
viel	wenig verd.	16.4 »
3.1 g auf 0.4445 g Oxyd	keine	13.0 »
2.9 g auf 0.4445 g Oxyd	1.6 g konz.	0.0 »

Durch siebenmaliges Abrauchen mit Flußsäure und sehr wenig verdünnter Schwefelsäure ließ sich fast das ganze Zirkon verflüchtigen

[1]) Z. a. Ch. **65**, 248 [1910].

[2]) Vergl. Fr Fischer und K. Thiele, l. c. **67**, 309 [1910].

[3]) C. r. **50**, 952; A. ch. [3] **60**, 257 [1860].

[4]) Ch. Z. **32**, 606 [1908].

[5]) Verwendet wurde frisch ausgeglühtes Zirkonoxyd, von dessen Reinheit ich mich durch eine Sodaschmelze überzeugte.

(bis auf einen Rückstand von 0.0013 g = 0.29%). Da nun andererseits durch Anwesenheit einer genügenden Menge von Schwefelsäure ein Verlust an Zirkon ganz verhindert werden kann, so bereitet die Bestimmung von Silicium bezw. Kieselsäure neben Zirkon nach der Flußsäuremethode keine Schwierigkeiten mehr. Um diese an der Hand der gewonnenen Erfahrung zu erproben, habe ich Mischungen bekannter Zusammensetzung von Zirkonoxyd und reiner Kieselsäure[1]) analysiert. Folgende Zahlen mögen als Belege gelten:

ZrO_2	SiO_2	HF (40-proz.)	konz. H_2SO_4	ZrO_2 gefunden
0.1735 g	0.0586 g	5.5 g	2.1 g	0.1734 g (nach einmaligem Abrauchen)
0.17 4 »	0.1235 »	5.5 »	3.1 »	0.1739 g (nach zweimaligem Abrauchen)

Die angegebenen Mengen Schwefelsäure sind also vollständig ausreichend, um einen Verlust an Zirkon zu verhüten; für analytische Zwecke werden die 20-fache Menge konzentrierter Schwefelsäure und die 45-fache Menge Flußsäure die untere bezw. obere Grenze bilden. Besonders bequem ist die Flußsäure-Methode bei der Bestimmung kleiner Mengen Silicium bezw. Kieselsäure, da hier ein einmaliges Abrauchen genügt; hiervon wurde Gebrauch gemacht bei der Analyse von geschmolzenem Zirkonmetall, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

0.1694 g ZrO_2 (aus dem im Chlorstrom aufgeschlossenen Metall), mit 2.3 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Flußsäure abgeraucht, gaben 0.0010 g Gewichtsverlust, entsprechend 0.59% SiO_2.

Versuche, auf diese Weise auch die gebundene Kieselsäure im Zirkonsilicat (Hyacinth) zu bestimmen, verliefen unbefriedigend, da nach viermaligem Abrauchen Gewichtskonstanz eintrat (entsprechend 19.13% SiO_2, während sich für $ZrSiO_4$ 33.9% SiO_2 berechnen). Das frühzeitige Aufhören[2]) der Wirkung der Flußsäure ist wohl auf die ungleiche Korngröße des Mineralpulvers zurückzuführen bezw. auf die größere Widerstandsfähigkeit der gröberen Körner.

Das Verhalten des Zirkonoxydes gegen wäßrige Flußsäure ist nach diesen Versuchen wohl so aufzufassen, daß dieses zwar zunächst ganz oder teilweise in Tetrafluorid übergeführt wird, daß letzteres aber

---

[1]) Verwendet wurde gefällte und sorgfältig gewaschene Kieselsäure, welche beim Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure keinen wägbaren Rückstand hinterließ.

[2]) Vielleicht ist auch das Silicat an sich gegen Flußsäure widerstandsfähiger, als eine Mischung von Zirkonoxyd und Kieselsäure.

beim Eindampfen teilweise hydrolysiert[1]) wird. Beim Glühen verflüchtigt sich der als Tetrafluorid vorhandene Anteil; der Rest ist in Oxyd übergegangen und kann durch mehrfache Wiederholung der Operation als Tetrafluorid ebenfalls verflüchtigt werden. In Anwesenheit einer genügenden Menge Schwefelsäure wird das Tetrafluorid in Sulfat bezw. Zirkonschwefelsäure übergeführt, welches beim Glühen wieder das Oxyd liefert.

Die Abtrennung der Kieselsäure vom Zirkonoxyd beruht demnach auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Fluoride gegen Schwefelsäure.

Meiner Privatassistentin, Fräulein Dr. M. v. Wrangell, danke ich auch an dieser Stelle für die wertvolle Hilfe, welche sie mir bei den oben beschriebenen Versuchen geleistet hat.

Straßburg i. E. Anorganische Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums, im Juni 1911.

235. Wl. Ipatiew und W. Werkhowsky: Über das Verdrängen der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. II.

(Eingegangen am 6. Juni 1911.)

Wie durch uns schon gezeigt wurde[2]), ist zum Verlauf der Reaktion vom Typus $MX + H = HX + M$ eine gewisse Minimaltemperatur notwendig, die für die verschiedenen Salze verschieden ist. Bei genügend hoher Temperatur und genügendem Drucke des Wasserstoffes können die Metalle Cu, Pb, Ni, Co, Bi aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt werden.

Da die Ausscheidung der Metalle von der Bildung von Oxyden, Hydraten und basischen Salzen begleitet wird, so machten wir die Voraussetzung, daß die Erscheinungen der Hydrolyse während des Verlaufes der oben genannten Reaktion eine große Bedeutung haben können.

Nach einer großen Anzahl von Versuchen mit einer Lösung von Kupfersulfat ist es uns zurzeit gelungen, festzustellen, daß die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Wasserstoff nach folgender Gleichung verläuft: $CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$. Die

[1]) Nach Wolter (l. c.) scheidet eine wäßrige Lösung von Zirkontetrafluorid bereits bei 50° flockiges Zirkonhydrat ab.

[2]) B. **42**, 2079 [1909].

Bildung des basischen Salzes und von Kupferoxydul, die dabei stattfindet, ist keine einzelne Phase der Reaktion, sondern nur eine Nebenreaktion.

Zu den Versuchen nahmen wir 75 ccm einer $^1/_{10}$-*n*. Lösung von Kupfersulfat, die in eine Glasröhre gebracht wurde. Das Rohr wurde in den Bombenapparat von Ipatiew gesetzt und dann Wasserstoff in denselben gepreßt. Der Apparat wurde im Thermostaten erwärmt. Nach Beendigung des Versuches wurde die Flüssigkeit abfiltriert und im Filtrate durch Elektrolyse die Menge des in Lösung gebliebenen Kupfers bestimmt. Der Niederschlag wurde gewaschen und unter dem Mikroskop untersucht.

Die Versuche bei 25 Atm. und 90° geben folgendes Bild: im Verlauf der ersten 10—15 Stunden sind im Niederschlage nur Drusen von kleinen, grünen Krystallen eines basischen Salzes vorhanden. dessen Zusammensetzung der Formel $CuSO_4, 2Cu(OH)_2$ nahekommt:

Ber. Cu 53.04, SO_4 27.58.
Gef. » 53.50, » 27.30.

Die Zahl der Krystalle nimmt allmählich zu, und die Krystalle selbst werden größer. Nach 10—15 Stunden fangen zwischen den Krystallen des basischen Salzes kleine, rubinrote, gut ausgebildete, oktaedrische Krystalle von Kupferoxydul an zu erscheinen. Mit der Zeit wächst die Zahl und die Größe der Krystalle von Kupferoxydul, die Menge der Krystalle des basischen Salzes aber vermindert sich allmählich. Endlich bleiben nur noch Krystalle von Kupferoxydul zurück. Nach 40—50 Stunden fangen neben den Krystallen von Kupferoxydul kleine, glänzende Krystalle von Kupfer an zu erscheinen, welche sich allmählich in ihrem Umfange vergrößern. Je nach der Ausscheidung des Kupfers vermindert sich allmählich die Menge des Kupferoxyduls. Die Krystalle des Kupferoxyduls verlieren ihre regelrechte Form und werden wie zerfressen. Nach 4—7 Tagen befindet sich im Niederschlage nur Kupfer.

Bei Drucken von über 25 Atm. und bei 90° bleibt das Bild dasselbe, nur geht der Prozeß schneller vonstatten. Bei einem Drucke von 100 Atm. und 90° erscheint Kupfer im Niederschlage schon nach 15—20 Stunden, und im Laufe von 7 Tagen scheiden sich aus der Lösung mehr als 90 % des Kupfers aus. Bei 200 Atm. und 90° findet völlige Ausscheidung des Kupfers statt, und die Reaktion geht bis zu Ende.

Bei Drucken von unter 25 Atm. wird der Prozeß im Gegenteil verzögert. Bei 15 Atm. und 90° erschien Kupfer im Niederschlage

erst nach 15 Tagen. Dieselbe Verzögerung wurde bei Temperaturen über 90° beobachtet. So waren bei 50 Atm. und 100° nach 4 Tagen neben den Krystallen von Kupfer noch Krystalle von Kupferoxydul und basischem Salze vorhanden.

Bei Untersuchung der Krystalle des basischen Salzes, des Kupferoxyduls und des Kupfers unter dem Mikroskop erwiesen sie sich stets völlig isoliert. Die Bildung des einen Produktes auf der Oberfläche des anderen, Zusammenwachsen von Krystallen oder Erscheinungen von Pseudomorphismus wurden nie beobachtet.

Zur Ausscheidung von metallischem Kupfer ist die Bildung des basischen Salzes und des Kupferoxyduls nicht notwendig. Wenn man zur Kupfersulfatlösung genügende Mengen Schwefelsäure vorher hinzufügt, so entsteht gar kein basisches Salz und Kupferoxydul, und die Ausscheidung von Kupfer fängt sogleich an.

Demnach wären die Reaktionen der Bildung von basischem Salz und Kupferoxydul — Nebenreaktionen und nicht einzelne Phasen der Ausscheidungsreaktion des Kupfers.

Die Bildung von $CuSO_4, 2Cu(OH)_2$ ist eine Reaktion der Hydrolyse. Dasselbe Salz entsteht biem Erwärmen der Kupfersulfatlösung an der Luft bei gewöhnlichem Drucke. Aus $^1/_1$-*n*. Kupfersulfatlösung scheiden sich bei 100° ungefähr 4 % des in Lösung befindlichen Kupfers aus. Diese Grenze wird in weniger als 7 Tagen beim Erwärmen erreicht. Die Versuche während 1, 2, 3, 4 Wochen gaben gleiche Mengen Niederschlag. Bei niedrigeren Temperaturen geht die Reaktion viel langsamer vonstatten.

Die Reaktion der Bildung von Kupferoxydul geht nur in Gegenwart von Wasserstoff und bei genügend hoher Temperatur rasch vor sich. Bei 50° und 700 Atm. während 7 Tagen Erwärmens bildet sich kein Kupferoxydul. Bei 60° und 600 Atm. erscheint schon nach 2 Tagen ein Niederschlag von Kupferoxydul.

Kupferoxydul und $CuSO_4, 2Cu(OH)_2$ können sich nur solange im Niederschlage befinden, bis die Konzentration der Schwefelsäure eine gewisse Grenze erreicht hat, wonach die umgekehrte Reaktion eintritt. Daraus folgt, daß je nach der Ausscheidung des Kupfers sich das basische Salz und Kupferoxydul allmählich in der sich bildenden Säure auflösen. Höchstwahrscheinlich befinden sich dabei im Gleichgewichte die Mengen des Kupfers, welches sich als Metall ausscheidet, und des Kupfers, welches in Lösung übergeht. Die von uns erhaltenen Daten, welche wir als vorläufige ansehen, geben daraufhin einen ziemlich deutlichen Hinweis. Bei 90° und 25 Atm. haben wir:

Zeitraum in Tagen	1/2	1	2	3	4
Zusammensetzung des Niederschlages	$CuSO_4$ 2 $Cu(OH)_2$	$CuSO_4$. 2 $Cu(OH)_2$ Cu_2O	Cu_2O Cu	Cu_2O Cu	Cu
Menge des Kupfers im Niederschlage [1])	1.1	22.5	22.7	19.1	48.7

3 Tage lang bleibt trotz der steten Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlages die Menge des Kupfers im letzteren beinahe konstant.

Die Versuche, deren Resultate wir zu dieser Schrift benutzten, bezweckten zweierlei: 1. den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, und 2. die quantitative Beziehung zwischen Schnelligkeit der Reaktion und zwischen Druck und Temperatur ausfindig zu machen. Die zweite Aufgabe ist bisher ungelöst geblieben, da die erhaltenen Daten sich nicht als ganz genau erwiesen. Die sich bildenden Niederschläge sammeln sich nämlich am Boden des Rohres, wogegen der Prozeß der Reduktion und die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich an der Oberfläche vor sich gehen. Selbstverständlich ist, daß alle zufälligen Ursachen, die den Diffusionsprozeß verzögern oder beschleunigen, wie größere oder kleinere Dichtigkeit des Niederschlages von basischem Salze und Kupferoxydul, stark auf die Schnelligkeit dieses Prozesses einwirken müssen. Genaue und konstante Daten können nur unter beständigem Rühren der Lösung erhalten werden. Der betreffende Apparat ist schon ausgearbeitet, und die Versuche mit demselben wurden schon angefangen.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, 6/19. Mai 1911.

---

[1]) In Prozent im Verhältnis zum Kupfergehalte der anfänglichen Lösung.

236. Erich Benary: Über die Einwirkung von Halogenfettsäure-halogeniden auf Malonester. II. Synthese der Tetramsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1911.)

Bei der Reaktion zwischen Chloracetylchlorid und Natrium-malonsäureäthylester in ätherischer Lösung entsteht als Hauptprodukt, wie früher mitgeteilt[1]), der Tetron-α-carbonsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} C(OH):C\,.\,CO\,OC_2H_5 \\ CH_2\,.\,O\,.\,CO \end{array}$$

Als Zwischenprodukt der Umsetzung muß man den Chloracetylmalonester, $ClCH_2.C(OH):C(CO\,OC_2H_5)_2$ betrachten, der spontan unter Abspaltung von Chloräthyl die erstgenannte Verbindung liefert. Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Cyanessigester an Stelle von Malonester gelang es, die entsprechende Chlorverbindung zu isolieren[2]). Der Chloracetyl-cyanessigester erwies sich als ein Enol und verhielt sich bei allen mit ihm ausgeführten Umsetzungen wie eine einbasische Säure. Die gleichen sauren Eigenschaften darf man daher auch bei dem hypothetischen Chloracetylmalonester voraussetzen. Nun ist bei der Reaktion zwischen Chloracetylchlorid und Malonester früher als Nebenprodukt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_5$ beschrieben worden, die aus dem intermediär wohl gebildeten Chloracetylmalonester unter Salzsäure-Verlust entstanden sein muß, deren Konstitution bisher jedoch noch unbestimmt war. Die Klärung dieser Frage bereitete wegen der Unbeständigkeit der Substanz Schwierigkeiten; denn der Körper geht äußerst leicht, beim Auflösen in Wasser sofort, in den oben erwähnten Tetron-α-carbonsäureester über. Ähnlich zusammengesetzte Verbindungen unter Anwendung von homologen Halogenfettsäurehalogeniden auf Malonester zu gewinnen, gelang nicht, vielmehr entstehen dabei lediglich die Homologen des Tetron-α-carbonsäureesters. Zwei Formeln wurden früher für die fragliche Substanz in Betracht gezogen:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CO- \\ CH_2 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO\,OC_2H_5 \\ CO\,OC_2H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} C(OC_2H_5):C.CO\,OC_2H_5 \\ CH_2-O-CO \end{array}$$

Eine Verbindung von der Konstitution des Trimethylenderivates müßte eine Ketogruppe enthalten; es gelang indessen nicht, eine solche mittels Keton-Reagenzien nachzuweisen, vielmehr trat bei den Ver-

[1]) B. 40, 1079 [1907]. [2]) B. 41, 2399 [1908].

suchen lediglich Reaktion mit einer Estergruppe unter Alkohol-Austritt ein. Die erste Formel kommt demnach nicht in Frage, aber auch die zweite ist unwahrscheinlich. Aus dem Tetron-α-carbonsäureester konnte sein Äthyläther nach verschiedenen Methoden nicht dargestellt werden, ein Vergleich mit der vorliegenden Substanz war also nicht möglich. Es ist aber nicht anzunehmen, daß dieser Äther schon durch kaltes Wasser zersetzt würde; ferner müßte das mit Ammoniak erhaltene Amid beim Behandeln mit alkoholischem Kali die auf anderem Wege gewonnene α-Carbamido-tetronsäure[1]),

$$\begin{matrix} C(OH):C.CO.NH_2 \\ CH_2.O.CO \end{matrix},$$

liefern, die, wie ein besonderer Versuch lehrte, durch alkoholisches Kali nicht verändert wird; das Amid erleidet jedoch bei dieser Reaktion eine andere Umwandlung. Wohl aber ist eine dritte Formel gut mit den Eigenschaften der fraglichen Substanz vereinbar. Nimmt man an, daß aus dem vorübergehend gebildeten Natriumsalz des Chloracetylmalonesters, $ClCH_2.C(ONa):C(COOC_2H_5)_2$, Chlornatrium abgespalten wird, so entsteht ein Körper von äthylenoxydartigem Charakter:

$$\underbrace{CH_2-C}_{O}:C(COOC_2H_5)_2 .$$

Mit dieser Formel steht die Unbeständigkeit der Substanz und der leichte Übergang in den Tetron-α-carbonsäureester gut im Einklang. Das Oxyd addiert zunächst ein Molekül Wasser, sodann tritt Alkohol-Abspaltung zwischen einer Estergruppe und der γ-ständigen Hydroxylgruppe ein. Bekanntlich wird die Beständigkeit der Äthylenoxyd-Bindung erheblich vermindert, wenn, wie in diesem Falle, ein Kohlenstoffatom tertiär an das Sauerstoffatom gebunden ist; so wird z. B. das Isobutylenoxyd[2]): $\underbrace{CH_2-C}_{O}(CH_3)_2$ schon durch kaltes Wasser aufgespalten. Die früher mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak erhaltenen Derivate sind demnach als Phenylhydrazid, Hydroxamsäure und Amid des Dicarbonsäureesters aufzufassen, entstanden unter Reaktion einer der beiden Estergruppen; das Amid z. B. hat darnach die Konstitution: $\underbrace{CH_2-C}_{O}:C(COOC_2H_5)(CO.NH_2)$.

Dieses Amid ist beständiger als der Dicarbonsäureester und wird durch Wasser nicht verändert. Oben bereits erwähnt ist der Versuch, alkoholisches Kali auf die Substanz einwirken zu lassen; dabei war beim Erwärmen die Sprengung der Äthylenoxyd-Bindung zu erwarten, die bei dem Dicarbonsäureester schon in der Kälte zum Kaliumsalz

---

[1]) B. **43**, 1948 [1910]. [2]) Eltekow, B. **16**, 397 [1883].

des Tetron-α-carbonsäureesters führt. Fraglich war dann, ob in dem wohl intermediär gebildeten Esteramid:

$$CH_2(OH).C(OH):C(COOC_2H_5)(CO.NH_2)$$

die γ-ständige Hydroxylgruppe mit der Estergruppe unter Alkohol-Austritt reagieren oder unter Lactambildung mit der Carbamidgruppe Wasser abspalten würde. Tatsächlich tritt der letzte Fall ein, wobei gleichzeitig Verseifung des Esters zur Säure erfolgt. Man erhält das Kaliumsalz einer zweibasischen Säure $C_5H_5O_4N$, der folgende Formel zuerteilt werden muß: $\begin{array}{l} C(OH)=C.COOH \\ CH_2.NH.CO \end{array}$. Die Carbonsäure verliert leicht Kohlendioxyd und geht in das bisher noch unbekannte β-Keto-butyrolactam: $\begin{array}{l} C(OH)=CH \\ CH_2.NH.CO \end{array}$, über. Diese Verbindung besitzt als Muttersubstanz einer Reihe schon bekannter Derivate Interesse. Da das diesem Lactam entsprechende Lacton: $\begin{array}{l} C(OH):CH \\ CH_2.O.CO \end{array}$, in der Literatur den Namen Tetronsäure führt, so kann man das Lactam als Tetramsäure bezeichnen, wie R. Anschütz und R. Böcker[1]) dies bei der Beschreibung von Abkömmlingen dieses β-Ketobutyrolactams bereits getan haben. Die Tetramsäure zeigt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der Tetronsäure. Wie diese gibt sie mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine blutrote Färbung, so daß sie als Enol aufzufassen ist; ebenso erzeugt salpetrige Säure darin eine intensive violette Färbung, die infolge der Bildung einer Isonitrosoverbindung: $\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \\ CH_2.NH.CO \end{array}$ auftritt. Im Gegensatz zu den stark sauren Eigenschaften der Tetronsäure zeigt die Tetramsäure indes nur schwach saure Natur. Ihre Lösungen reagieren neutral, und Salze ließen sich nicht isolieren; daß sie saure Eigenschaften besitzt, erkennt man daran, daß sich die Substanz in verdünnter Natronlauge leichter als in Wasser löst. Ist die alkalische Lösung konzentriert genug, so bringt Kohlensäure einen Teil unverändert zur Abscheidung.

Experimentelles.

Tetron-α-carbonsäure-methylester, $\begin{array}{l} C(OH):C.COOCH_3 \\ CH_2.O.CO \end{array}$.

Zu der aus 26 g Malonsäuremethylester und 4.6 g Natrium (2 Mol.) in 50 ccm absolutem Äther bereiteten Natriumverbindung läßt man unter Eiskühlung 11.2 g Chloracetylchlorid (1 Mol.) mit dem gleichen

[1]) A. **368**, 55 [1909].

Volumen Äther verdünnt zufließen. Nach 24-stündigem Stehen wird das gelb gefärbte, neben Chlornatrium ausgeschiedene Natriumsalz direkt durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zerlegt, dabei scheidet sich ein Teil des gebildeten Tetron-α-carbonsäureesters als gelb gefärbte Masse aus, den Rest gewinnt man, indem man die wäßrige und ätherische Lösung mit Kupferacetat versetzt, als schwer lösliches Kupfersalz. Der Methylester krystallisiert aus wenig Holzgeist oder aus Wasser in hellgelb gefärbten Blättchen oder Nadeln. Im Capillarrohr schmilzt die Substanz unter vorhergehendem Sintern bei 188—189° unter Zersetzung. (Den Schmelzpunkt der gleichen, aus Acetylglykolsäurechlorid und Malonsäuremethylester dargestellten Verbindung geben R. Anschütz und W. Bertram[1]) bei 171—173° liegend an.)

0.1672 g Sbst.: 0.2786 g CO_2, 0.0565 g H_2O.

$C_6H_6O_5$. Ber. C 45.56, H 3.83.
Gef. » 45.45, » 3.79.

Die Färbung der Substanz muß auf einer geringfügigen Verunreinigung beruhen, denn aus dem Kupfersalz erhält man den Ester beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff in farblosen Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute beträgt im ganzen etwa 65 % der Theorie. Ein Nebenprodukt, wie es bei der Darstellung des Tetron-α-carbonsäureäthylesters[2]) beschrieben worden ist, konnte in diesem Falle nicht aufgefunden werden.

Aus der wäßrigen Lösung fällt Kupferacetat, wie erwähnt, ein schwer lösliches Kupfersalz von gelbgrünlicher Färbung, das sich im Capillarrohr gegen 200° zersetzt. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.2014 g Sbst.: 0.0426 g CuO.

$(C_6H_5O_5)_2Cu$. Ber. Cu 16.83. Gef. Cu 16.90.

In analoger Weise gibt der Tetron-α-carbonsäureäthylester ein hellblaugrün gefärbtes Kupfersalz.

0.2066 g Sbst.: 0.0398 g CuO.

$(C_7H_7O_5)_2Cu$. Ber. Cu 15.67. Gef. Cu 15.39.

γ-Methyl-tetron-α-carbonsäure-äthylester,

$$\begin{array}{l} \quad\ C(OH):C.COOC_2H_5 \\ CH_3.C-O-CO \end{array}$$

Die Substanz gewinnt man in der vorher beschriebenen Weise aus Brom-propionylbromid (1 Mol.) und Natrium-malonsäureäthylester (2 Mol.) in absolutem Äther. Das gebildete gelbe Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, dann die wäßrige und ätherische

[1]) B. **36**, 461 [1903]. [2]) B. **40**, 1079 [1907].

Lösung mit Kupferacetat versetzt. Das aus beiden allmählich abgeschiedene, schwach grünliche Kupfersalz wurde mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wäßrige, gelbgefärbte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen einen krystallisierenden Rückstand. Aus wenig Wasser scheidet sich der so erhaltene Ester in farblosen Blättchen ab, die bei 85° erweichen und bei 89—90° schmelzen.

0.1376 g Sbst.: 0.2610 g CO_2, 0.0698 g H_2O.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.58, H 5.42.
Gef. » 51.73, » 5.68.

Der Ester löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Äther.

Das Kupfersalz fällt aus der wäßrigen Lösung des reinen Esters als blaugrün gefärbtes Pulver aus. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.2208 g Sbst.: 0.0406 g CuO.

$(C_8H_9O_5)_2Cu$. Ber. Cu 14.66. Gef. Cu 14.69.

Beim Kochen des Esters mit Barytwasser scheidet sich bald das schwer lösliche Bariumsalz der Carbonsäure aus.

Zerlegt man dieses mit verdünnter Salzsäure, so tritt Zerfall ein in Kohlendioxyd und

γ-Methyl-tetronsäure, $\begin{array}{l} \quad C(OH):CH \\ CH_3.\dot{C}—O—\dot{C}O \end{array}$.

Die erhaltene Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Trockenrückstand mit Alkohol extrahiert, der Alkohol verdampft und der Rückstand in wenig warmem Wasser aufgenommen. Daraus scheidet sich die Säure als harte Krystallmasse in vielfach verwachsenen, vierseitigen Tafeln ab. Die exsiccatortrockne Substanz beginnt bei 112° zu sintern und schmilzt bei 117—119°.

0.1500 g Sbst.: 0.2895 g CO_2, 0.0690 g H_2O.

$C_5H_6O_3$. Ber. C 52.63, H 5.26.
Gef. » 52.64, » 5.15.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rote, Natriumnitrit eine violette Färbung.

Tetram-α-carbonsäure, $\begin{array}{l} C(OH) = C.COOH \\ \dot{C}H_2\,.\,NH\,.\,\dot{C}O \end{array}$.

Als Ausgangsmaterial für diese Substanz dient der Dicarbonsäureester: $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-C}:C(COO\,C_2H_5)_2$, den man nach der früher angegebenen Vorschrift[1]) aus Chloracetylchlorid und Malonsäureäthylester neben

[1]) l. c.

dem Tetron-α-carbonsäureester gewinnt und in das Esteramid verwandelt. Dieser Ester ist nunmehr als γ-Allenoxyd-α,α'-dicarbonsäureester zu bezeichnen. Um das Amid daraus zu bereiten, braucht man den Ester nicht zu isolieren; man leitet am besten nach vollendeter Reaktion in die ätherische Flüssigkeit Ammoniakgas ein, filtriert und nimmt den Niederschlag in Wasser auf. Dabei gehen alle Salze in Lösung, während das Amid sich abscheidet. Mit Alkohol und Wasser gewaschen, ist es rein. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren etwa 30 %.

Kocht man das Esteramid mit überschüssigem alkoholischem Kali einige Zeit, so wandelt es sich völlig in ein Kaliumsalz um. Dieses wird abgesaugt und in wenig Wasser aufgenommen, beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich unter geringer Kohlensäure-Entwicklung die Tetram-α-carbonsäure vermischt mit etwas Tetramsäure ab. Die Carbonsäure wurde beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten; allerdings schied sich beim Erkalten nur eine geringe Menge davon aus, der größte Teil zerfällt bei dieser Operation schon in Kohlendioxyd und Tetramsäure. Die Carbonsäure bildet kleine Nadeln, die gegen 200° sich bräunen und bei 214° sich völlig zersetzen.

0.1739 g Sbst.: 0.2666 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1501 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 757 mm).

$C_5H_5O_4N$. Ber. C 41.94, H 3.53, N 9.79.

Gef. » 41.81, » 3.62, » 9.81.

Mit alkoholischem Kali bildet die Substanz ein zweibasisches, schwer lösliches Salz.

0.1468 g Sbst.: 0.1060 g K_2SO_4. — 0.1422 g Sbst.: 0.1034 g K_2SO_4.

$C_5H_3O_4NK_2$. Ber. K 32.96. Gef. K 32.41, 32.63.

Die Tetram-α-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Natriumnitrit entsteht in essigsaurer Lösung nur ein schwach rötlicher Farbenton. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme stark reduziert. Kocht man die Säure kurze Zeit mit Wasser, so erfolgt vollständige Spaltung in Kohlendioxyd und

$$\text{Tetramsäure, } \begin{matrix} C(OH) = CH \\ \dot{C}H_2 . NH . \dot{C}O \end{matrix} .$$

Dampft man die beim Erhitzen der Tetram-α-carbonsäure mit Wasser erhaltenen Lösungen auf wenige Kubikcentimeter ein, so fällt beim Abkühlen die Tetramsäure als harte Krystallmasse zum Teil sofort rein aus. Den Rest gewinnt man beim völligen Verdampfen der Mutterlaugen. Aus Methylalkohol krystallisiert die Säure in flachen,

glasglänzenden Prismen. Im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 200° unter Sintern sich zu bräunen, sie schmilzt völlig bei 211° zu einer braungefärbten Flüssigkeit.

0.1652 g Sbst.: 0.2926 g CO_2, 0.0779 g H_2O. — 0.1676 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 761 mm).

$C_4H_5O_2N$. Ber. C 48.45, H 5.10, N 14.15.
Gef. » 48.31, » 5.27, » 14.23.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktsbestimmungsmethode ergab einfaches Molekulargewicht.

0.4686 g Sbst. in 20.02 g Eisessig: $\Delta = 0.85$.

$C_4H_5O_2N$. Ber. 99. Gef. 105.

Die Substanz löst sich in Wasser ziemlich leicht, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert. Die Tetramsäure zeigt, wie bereits erwähnt, nur schwach saure Eigenschaften, ihre Lösungen reagieren gegenüber Lackmus neutral; mit Ammoniakgas gibt die Substanz in Benzol keine Fällung. Beim kurzen Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser tritt völlige Spaltung unter Ammoniak-Entwicklung ein.

Isonitroso-tetramsäure, $\begin{array}{l} CO\text{———}C:N.OH \\ CH_2.NH.CO \end{array}$.

Charakteristisch für die Tetramsäure ist die violette Färbung, die Natriumnitrit in der essigsauren Lösung hervorruft. Die bei dieser Reaktion sich bildende Oximidoverbindung isoliert man, indem man eine konzentrierte, wäßrige Lösung der Tetramsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter Eiskühlung vorsichtig mit Salzsäure ansäuert, dabei scheidet sich die neue Substanz in hellblau gefärbten, mikroskopisch kleinen Blättchen ab. Mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, ist sie rein. Im Capillarrohr verblaßt die Farbe gegen 160°, die Substanz färbt sich braun und zersetzt sich explosionsartig bei 205°.

0.1660 g Sbst.: 0.2273 g CO_2, 0.0493 g H_2O. — 0.1696 g Sbst.: 30.9 ccm N (18°, 763 mm).

$C_4H_4O_3N_2$. Ber. C 37.48, H 3.15, N 21.89.
Gef. » 37.35, » 3.32, » 21.52.

Die Isonitrosotetramsäure löst sich ziemlich leicht in Wasser mit violetter Farbe, nicht in Alkohol und Äther. Von Ammoniak oder Sodalösung wird sie mit weinroter Farbe aufgenommen. Verdünnte Natronlauge zerstört die Substanz.

Die Tetramsäure soll noch weiter untersucht werden.

237. K. A. Hofmann und K. Höbold: Die Perchlorate der Cholin- und Neuringruppe: Nachweis von Cholin und Neurin.

[Mitteilung aus dem Anorgan. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 10. Juni 1911.)

In diesen Berichten[1]) wurde mitgeteilt, daß die quaternären Ammoniumperchlorate R_4NO_4Cl bedeutend schwerer löslich sind als die am Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine. Diese Beobachtung bildet den Ausgangspunkt für eine ausgedehnte Untersuchungsreihe, die wir unternommen haben, um die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konstitution der Perchlorate in der Ammonium- und Sulfoniumreihe zu ermitteln. Auch läßt sich erwarten, daß der Nachweis und die Isolierung der quaternären Basen mit Hilfe der Überchlorsäure ausgeführt werden kann, was namentlich bei den physiologisch wichtigen Stoffen Cholin und Neurin Interesse bietet. Hiervon handelt die vorliegende Mitteilung, in der wir zunächst berichtigen, daß unsere frühere[2]) Angabe über das Cholinperchlorat nicht für dieses selbst, sondern für das Nitratocholinperchlorat, cf. weiter unten, gilt.

Zur Darstellung des Cholins aus Trimethylamin ließen wir dieses in 33-prozentiger, absolut-alkoholischer Lösung 1. auf Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur oder 2. auf Glykolchlorhydrin bei 80—90° im geschlossenen Rohr einwirken. Das überschüssige Trimethylamin wurde bei 1. nach 4 Tagen im Vakuum abgesaugt, bei 2. auf dem Wasserbad weggedampft. Die Rückstände lieferten nach dem Aufnehmen in absolutem Alkohol und Zusatz von 70-prozentiger Überchlorsäure das Cholin-perchlorat, das, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zierliche Krystallskelette bildet, die aus rosetten- bis tannenzweigähnlich gruppierten, nicht doppeltbrechenden Blättern bestehen; aus Wasser krystallisieren nicht doppeltbrechende Polyeder. Sintert bei 270° und schmilzt bei 273°. Auf 100 Tle. Wasser werden bei 15° ca. 290 Tle. Salz gelöst. Absoluter Alkohol löst bei 15° nur wenig, bei 70° aber leicht. Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz einer verdünnten Permanganat-Natriumbicarbonat-Lösung bei 15° binnen 15 Minuten Braunstein-Fällung. In siedender Lösung erfolgt diese sogleich.

Das Cholinperchlorat zerfällt in wäßriger Lösung mit neutraler Reaktion in 2 Ionen, denn nach der Gefrierpunktserniedrigung zeigt eine 1-prozentige Lösung das Molgewicht 108, eine 1.5-prozentige das

---

[1]) B. **43**, 2624 [1910]. [2]) B. **42**, 2626 [1909].

Molgewicht = 110, während undissoziiertes Salz das Molgewicht 203 geben müßte.

0.2220 g Sbst.: 0.2396 g CO_2, 0.1407 g H_2O. — 0.1299 g Sbst. (nach Dumas): 7.50 ccm N (24°, 764 mm). — 0.1429 g Sbst. (nach Sodaschmelze): 0.1014 g AgCl. — 0.1432 g Sbst. (nach Sodaschmelze): 0.1010 g AgCl.

$C_3H_9N(ClO_4).CH_2.CH_2.OH$. Ber. C 29.55, H 6.89, N 6.89, Cl 17.39.
Gef. » 29.44, » 7.03, » 6.67, » 17.45, 17.37.

Zur vollkommen sicheren Identifizierung wurde nach M. Kauffmann und D. Vorländer[1]) aus dem Perchlorat das Chloroplatinat in regulären Oktaeder-Würfel-Kombinationen dargestellt.

Die Isolierung von Cholinperchlorat aus Eidotter gelang vortrefflich, als der nach der Angabe von Diakonow[2]) schließlich erhaltene alkoholische Auszug der Barytspaltung statt mit Platinchlorid mit konzentrierter Überchlorsäure gefällt wurde.

Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol betrug die Ausbeute an reinem Cholinperchlorat = 3.1 g aus 20 Stück Hühnereiern. Die Analyse bewies neben der krystallographischen und qualitativen Untersuchung die Reinheit und die vollkommene Identität mit den synthetischen Präparaten.

0.1330 g Sbst.: 0.1434 g CO_2, 0.0825 g H_2O. — 0.2115 g Sbst. (nach Sodaschmelze): 0.1503 g AgCl.

$C_3H_9N(ClO_4).CH_2.CH_2.OH$. Ber. C 29.55, H 6.89, Cl 17.39.
Gef. » 29.40, » 6.88, » 17.50.

Das Chloroplatinat aus diesem natürlichen Cholin krystallisiert wie das aus synthetischem Cholin in regulären Würfel-Oktaeder-Kombinationen, wenn man als Lösungsmittel[3]) 60-prozentigen Sprit anwendet.

Die Darstellung und Isolierung von Cholinperchlorat gelingt also auch aus physiologisch-chemischen Spaltungsprodukten. Aber ein empfindlicher Nachweis von Cholin läßt sich hierauf deshalb nicht gründen, weil die Löslichkeit in Wasser zu bedeutend ist.

Hierzu eignet sich nun, wie wir fanden, das Perchlorat vom Cholinsalpetersäureester.

Dampft man nämlich eine verdünnte Cholinperchloratlösung (ca. 0.1 g auf 50 ccm Wasser) unter Zusatz von 2 ccm reiner 65-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade ein und löst den Rückstand in wenig heißem Wasser, so krystallisiert nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Überchlorsäure das Perchlorat vom Cholinsalpetersäureester in atlasglänzenden, großen Blättern.

Dünne, langgestreckte, fast rechtwinklige Platten (Differenz vom rechten Winkel ca. 3°), zur Längsrichtung gegen 30° schief auslöschend, von sehr

[1]) B. **43**, 2735 [1910]. [2]) J. **1867**, 776.

[3]) cf. Kauffmann und Vorländer, B. **43**, 2735 [1910].

hoher Doppelbrechung und äußerst lebhaften Polarisationsfarben. Krystallsystem monoklin oder triklin.

0.1641 g Sbst.: 0.1490 g CO_2, 0.0813 g H_2O. — 0.1296 g Sbst. (nach Dumas): 12.84 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1486 g Sbst. (nach Dumas): 14.5 ccm N (26°, 764 mm). — 0.1349 g Sbst. (nach Sodaschmelze): 0.0784 g AgCl. — 0.1966 g Sbst. (nach Sodaschmelze): 0.1139 g AgCl.

$C_3H_9N(ClO_4).CH_2.CH_2.O.NO_2$.

Ber. C 24.19, H 5.24, N 11.29, Cl 14.23.

Gef. » 24.76, » 5.50, » 11.47, 11.31, » 14.28, 14.32.

Bei 185—186° schmilzt die Substanz und verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig.

Als Salpetersäureester zeigt sie folgende Reaktionen: in schwefelsaurer Lösung mit Phenol, Brucin, Diphenylamin, Eisenvitriol die intensiven für Nitrat bezw. Nitrit charakteristischen Färbungen. Aktiviertes Aluminium macht aus der wäßrigen Lösung ohne Laugezusatz bald Ammoniak frei.

Zum Unterschied von einem Salpetrigsäureester färbt unser Salz eine Lösung von β-Naphthylamin in Salzsäure-Essigsäure bei 15° auch nach einer Stunde nicht, während Äthylnitrit innerhalb dieser Zeit intensiv violettrot färbt. Beim Erhitzen mit der β-Naphthylaminlösung entwickelt das Salz allmählich dieselbe rotbraune Farbe, wie sie auch durch Äthylnitrat bewirkt wird. Entsprechend der Veresterung der Alkoholgruppe reduziert das Nitratocholinperchlorat eine Permanganat-Natriumbicarbonat-Lösung erst beim Kochen.

Die Löslichkeit ist im Vergleich zum Cholinperchlorat außerordentlich vermindert und steht der Löslichkeit vom Tetramethyliumperchlorat sehr nahe. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° nur 0.62 Tle., bei 20° nur 0.82 Tle. Nitratocholinperchlorat. Da durch einen mäßigen Überschuß an Überchlorsäure die Löslichkeit noch bedeutend fällt, ist dieses Salz zum Nachweis und zur Abscheidung von Cholin vortrefflich geeignet.

Dasselbe Nitratocholinperchlorat entsteht auch aus Cholinperchlorat und reiner Salpetersäure bei + 15°. Nach dem Abdunsten der Säure im Vakuum über Natronkalk und Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Überchlorsäure wurden dieselben fast rechtwinkligen, sehr stark doppeltbrechenden Platten von derselben Zusammensetzung und demselben Verhalten gegen die oben genannten Reagenzien gewonnen.

Nach Ernst Schmidt[1]) entsteht Salpetersäurecholinester beim Erhitzen von Trimethylamin-äthylenbromid mit alkoholischer Silbernitratlösung. Isoliert wurden von ihm das Chloroplatinat und das

[1]) A. **337**, 80.

Chloroaurat und durch Wägung des Metallgehaltes analysiert. Aus Cholinhydrochlorid und starker Salpetersäure (D. 1.4) erhielt Ernst Schmidt[1]) Salze eines wenig beständigen Nitrosocholins. Auch Nothnagel[2]) konstatierte bei der Oxydation von Cholinchloroplatinat mittels reiner Salpetersäure neben dem Muscarinsalz das Auftreten von Nitrosocholin.

Da diese Präparate in Gegenwart von Chlorwasserstoff entstanden sind, können sie vom Salpetersäureester verschieden sein. Doch wollen wir bei der von uns geplanten Untersuchung der Muscarinperchlorate darauf zurückkommen.

Die Beständigkeit unseres Nitratocholinperchlorates ist so groß, daß es sich aus verdünnter Überchlorsäure umkrystallisieren läßt. Auch nach dem Abdampfen mit viel Ammoniakwasser krystallisieren die charakteristischen Platten in Menge aus und geben noch die Nitrat-Reaktionen des unveränderten Salzes. Heiße Natronlauge spaltet Salpeter ab, während das Cholin unter Trimethylamin-Entwicklung zerfällt.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Nitratocholinsalz beim Eindampfen einer verdünnt-salpetersauren Cholinlösung bildet, führt bei der Darstellung von Cholinsalz nach Ernst Schmidt und Bode[3]) aus Trimethylamin-äthylenbromid und kochender Silbernitratlösung teilweise zum Nitratocholinsalz, wenn die beim schließlichen Fällen des überschüssigen Silbernitrates mit Salzsäure frei werdende Salpetersäure beim Eindampfen nicht entfernt wird. Entzieht man während des Einengens die Salpetersäure, was nach unserer Erfahrung am besten durch stetiges Zutropfen von Alkohol erreicht wird, so erhält man Cholinsalz.

Überchlorsäure selbst vermag, auch im Überschuß angewendet, den alkoholischen Rest des Cholins beim Abdampfen auf dem Wasserbad nicht zu verändern; denn es hinterbleibt, wie die Krystallisation des Rückstandes aus absolutem Alkohol und die Analyse (ber. Cl 17.40%, gef. Cl 17.51%) bewiesen, nur Cholinperchlorat.

Das Neurin-perchlorat erhielten wir aus Trimethylamin-äthylenbromidlösung und Silberoxyd durch mehrtägiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit verdünnter Überchlorsäure in dickprimatischen, optisch zweiachsigen, rhombischen Krystallen, die meist knochenförmig abgerundet und zu skelettartigen Gebilden verwachsen waren. 100 Tle. Wasser lösen bei 14.5° = 4.89 Tle. Salz.

Das Neurinperchlorat reduziert eine Permanganat-Natriumbicarbonat-Lösung infolge seiner Äthylendoppelbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort. Die Sodaschmelze lieferte aus 0.1669 g Sbst.:

[1]) A. **337**, 57. [2]) Ar. **1904**, 284. [3]) A. **267**, 273.

0.1300 g AgCl = 19.20% Cl, für $C_3H_9N(ClO_4).CH:CH_2$ ber. 19.11% Cl. Durch Abdampfen mit überschüssiger Überchlorsäure oder verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad wird das Neurinperchlorat nicht verändert.

Wie ersichtlich, ist das Neurinperchlorat ein so charakteristisches Salz, daß es zum Nachweis des Neurins sich wohl eignet. Die an sich geringe Löslichkeit in Wasser wird durch einen leichten Überschuß an Überchlorsäure noch beträchtlich vermindert.

Noch weniger löslich sind das Dibromäthyl-trimethyl-ammonium-perchlorat, $C_3H_9N(ClO)_4.CHBr.CH_2Br$ und das Monobromvinyl-trimethyl-ammonium-perchlorat, $C_3H_9N(ClO_4).CBr:CH_2$.

Das erstgenannte wird aus dem bekannten[1]) unter Chloroform mit Brom gesättigten Neurinperbromid durch Kochen mit Alkohol und Fällen mit konzentrierter Überchlorsäure erhalten und aus Wasser umkrystallisiert: große, farblose Platten, doppeltbrechend mit starker Längsstreifung.

0.2447 g Sbst. nach Sodaschmelze: 0.3673 g Chlorsilber. + Bromsilber. — 0.2605 g Sbst. (nach Dumas): 9.5 ccm N (21°, 762 mm).

$C_3H_9N(ClO_4).C_2H_3Br_2$.	Ber.	AgCl + AgBr 150.36,	N 4.05.
	Gef.	» » 150.10,	» 4.23.

Infolge der Absättigung der Vinylgruppe des Neurins gegen Brom ist dieses Perchlorat kaum halb so löslich wie das Neurinperchlorat. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° nur 2.2 Tle.

Durch Kochen mit Silbernitratlösung geht, wie Ernst Schmidt[2]) zeigte, das Neurindibromid in das Bromvinyl-trimethyl-ammoniumsalz über. Wir fanden, daß auch ein großer Überschuß von Silbernitratlösung bei 120° im Maximum nur 1 Brom entfernt. Das Perchlorat krystallisiert in langgestreckten, meist zugespizten oder schräg abgeschnittenen, glänzenden Platten von sehr auffallenden Polarisationsfarben und paralleler Auslöschung.

0.2280 g Sbst. 0.1908 g CO_2, 0.0869 g H_2O. — 0.1435 g Sbst. nach Sodaschmelze: 0.1777 g AgCl + AgBr. — 0.2210 g Sbst. mit Kalilauge bei 90°: 0.1572 g AgBr.

$C_3H_9N(ClO_4).CBr:CH_2$.

Ber.	C 22.68,	H 4.15,	AgCl + AgBr 124.9,	AgBr 70.94.
Gef.	» 22.82,	» 4.27,	» » 123.84,	» 71.13.

100 Tle. Wasser lösen bei 14° = 2.65 Tle. Salz. Permanganat-Bicarbonat-Lösung wird sofort reduziert.

---

[1]) Bode, A. **267**, 278. [2]) A. **337**, 65.

Diese Reduktionswirkung, die geringe Löslichkeit und der hohe Schmp. gegen 221° beweisen neben der Analyse die Gegenwart einer Bromvinyl- statt einer Bromoxyäthylgruppe.

Die α-Stellung des Bromatoms erscheint uns wahrscheinlich, weil kochende Silbernitratlösung nicht weiter einwirkt, so wie dies auch am α-Jodmethyl-trimethyl-ammoniumperchlorat von uns beobachtet wurde. Auch nach 10-tägigem Digerieren mit Silberoxyd unter Wasser wird das Brom nicht eliminiert.

---

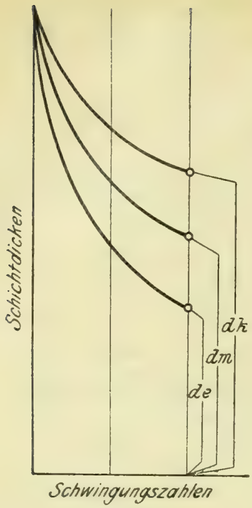
238. A. Hantzsch: Bemerkungen über die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

In zwei kürzlich erschienenen wichtigen Arbeiten von Kurt H. Meyer[1]) »über Keto-Enol-Tautomerie« und von L. Knorr[2]) »über Desmotropie beim Acetessigester« sind die vorher von mir[3]) optisch festgestellten Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln quantitativ bestimmt worden. Während sich diese Gleichgewichte, wie Kurt H. Meyer bereits bemerkt hat, nach seinen und meinen Resultaten zwar qualitativ in derselben Reihenfolge verschieben, differieren meine quantitativen Angaben über die Lage des Gleichgewichts von denen der beiden anderen Autoren teilweise sehr erheblich. Wie in der Arbeit von Kurt H. Meyer, der sich wegen dieser Differenz mit mir vorher ins Vernehmen gesetzt hat, auf meinen Wunsch bereits erklärt worden ist (l. c. S. 227—228), sind die von mir l. c. S. 3061 angegebenen Zahlen unrichtig; sie beruhen aber nicht auf unrichtigen Bestimmungen, sondern auf einem Irrtum, der meinem damaligen Privatassisteuten Dr. Chr. Hansen beim Ansatz der Berechnung leider untergelaufen und auch mir bei der Revision entgangen war: bei der Berechnung der Gleichgewichte nach der Mischungsregel ist von ihm nicht die Absorption, sondern ihr reziproker Wert, d. i. die Durchlässigkeit der Enol- bezw. Ketoform, eingesetzt worden. Dies ist natürlich nicht zulässig und hat namentlich für enolreiche Lösungen zu ganz unrichtigen Werten geführt. Leider hat L. Knorr diese Erklärung, durch die ich mich einer sofortigen Korrektur in diesen Berichten enthoben zu haben glaubte, übersehen, da er sich am Schlusse seiner Arbeit mit meinen indirekt bereits richtig gestellten Werten nochmals beschäftigt.

---

[1]) A. **380**, 212 [1910]. [2]) B. **44**, 1138 [1911]. [3]) B. **43**, 3049 [1910].



Figur 1.

Ich gebe im Folgenden zunächst die früher (l. c, S. 3061) nur flüchtig skizzierte und daher vielleicht nicht allgemein verständliche Berechnungsart. Zur Erklärung diene zunächst Figur I, die drei in linearem Maßstabe gezeichnete Absorptionskurven darstellt. Die Ordinaten entsprechen den Schichtdicken für je eine bestimmte Wellenlänge einer Lösung von jedesmal gleicher Konzentration. Die obere und untere Kurve mögen die Absorptionen je einer einheitlichen Lösung zweier isomerer Stoffe (Keton und Enol), die mittlere dagegen die eines Gemisches dieser beiden Stoffe von gleicher Gesamtkonzentration, also von gleichem absoluten Gehalt an beiden zusammen, darstellen. Es sei nun von den drei Schichtdicken mit gleich starker Absorption

d_e = Schichtdicke der Enollösung E,
d_k = » » Ketonlösung K,
d_m = » » Mischung von p % E + 100 — p % K.

Dann ergibt sich nach der Mischungsregel für die Absorption der Mischung von $\frac{p}{100}$ E und $\frac{100-p}{100}$ K, die ja der Schichtdicke umgekehrt proportional ist:

$$\frac{1}{d_m} = \frac{p}{100} \cdot \frac{1}{d_e} + \frac{100-p}{100} \cdot \frac{1}{d_k}$$

und hieraus der Prozentgehalt p an Enol:

$$p = \frac{100\, d_e (d_k - d_m)}{d_m (d_k - d_e)}.$$

Für den Fall, daß die Absorption von E sehr viel größer ist als die von K, vereinfacht sich, so lange der Gehalt an K gering ist, die obige erste Gleichung dadurch, daß in ihr das zweite Glied vernachlässigt werden kann. Es gilt also für enolreiche Lösungen:

$$\frac{1}{d_m} = \frac{p}{100\, d_e}; \text{ oder } p = \frac{100\, d_e}{d_m}.$$

Hiernach sind die Prozente Enol aus den in der ersten Arbeit mitgeteilten Schichtdicken für die drei Schwingungszahlen 3000, 4000 und 4200 (l. c. S. 3060, Figur) berechnet und bereits dort der Einfachheit halber für jede Wellenlänge auf die Schichtdicke des Äthoxycrotonesters (der reinen Enolform) = 1 bezogen worden. Wenn man

$d_e = 1$ setzt, so vereinfachen sich die obigen Formeln noch mehr; alsdann gilt

$$\text{a) für alle Lösungen } p = \frac{100\,(d_k - d_m)}{d_m\,(d_k - 1)},$$

$$\text{b) für enolreiche Lösungen } p = \frac{100}{d_m}$$

also unter Vernachlässigung der 114—334-mal so schwachen Absorption des Ketons.

Die für die drei Schwingungszahlen hiernach berechneten Einzelwerte weichen allerdings meist erheblich von einander ab. Diese Abweichungen beruhen natürlich auf Ungenauigkeiten der optischen Methode. Durch die verschiedene Intensität und die Diskontinuität der Eisenbogenlinien, sowie durch den steilen Verlauf der Absorptionskurven nach dem sichtbaren Spektralgebiet werden die Fehler bei der Ablesung der Absorptionsgrenzen und bei der Zeichnung der Kurven in dieser Region verstärkt; umgekehrt fallen nach dem Ultraviolett zu die Verunreinigungen durch Fremdkörper und die Eigenabsorption der Lösungsmittel mehr ins Gewicht. Danach sind natürlich auch die in folgender Tabelle allein angeführten Mittelwerte nur Annäherungswerte, doch sind danach die Unstimmigkeiten mit den von Kurt H. Meyer und L. Knorr erhaltenen Werten jetzt weitaus geringer und für enolarme Lösungen sogar ganz unbeträchtlich:

Prozente Enol in . .	C_6H_{14}	$C_4H_{10}O$	C_2H_6O	CH_4O	H_2O	verd. HCl
nach A. Hantzsch ca.	54	44	13	6	0.1	0.0
» Kurt H. Meyer .	46.4	27.1	12	6.9	0.4	0.3
» L. Knorr . . .	31	9.5	—	—	—	—

Für die enolreichen Hexan- und Ätherlösungen haben alle drei Methoden stark abweichende Resultate zu verzeichnen. Hierbei ist indes zu berücksichtigen, daß K. H. Meyer und L. Knorr relativ konzentrierte Lösungen untersucht haben, während nach meiner optischen Methode schon wegen der starken Ultraviolett-Absorption des Enols meist viel verdünntere Lösungen, bis zu $\frac{n}{5000}$ gemessen werden mußten. Da nun nach meinen optischen Messungen die Konzentration der Enolform gerade in Hexanlösung mit der Verdünnung steigt, so sind die obigen Werte der enolreichen Lösungen überhaupt nicht direkt vergleichbar.

Ferner, wenn nach Knorr, l. c. S. 1155 Anm., katalytische Einflüsse, namentlich Luftfeuchtigkeit, das Endgleichgewicht sehr erheblich verändern können, so ist diese vorher unbekannte Fehlerquelle natürlich bei meinen früher ausgeführten Versuchen nicht berücksichtigt worden. Für die großen Differenzen in ätherischen Lösungen kann

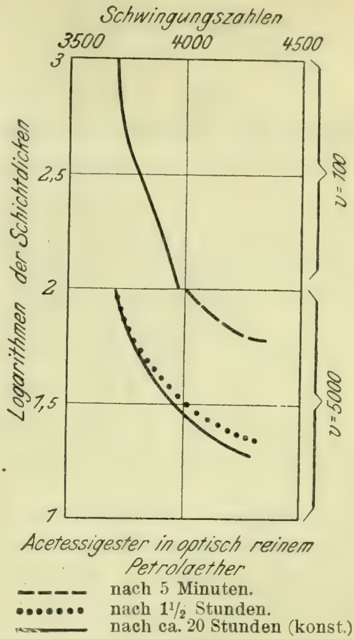
schon jetzt dieses sehr schwer rein zu erhaltende Lösungsmittel zum Teil verantwortlich gemacht werden. Selbst der optisch reinste, in 100 mm Schichtdicke noch durchlässig erscheinende Äther absorbiert nämlich doch im äußersten Ultraviolett ganz schwach und wird dadurch die Absorption ätherischer Acetessigesterlösungen und die daraus berechnete Menge Enol etwas zu stark erscheinen lassen. Auch Kurt H. Meyer hat zufolge gefälliger Privatmitteilung in Ätherlösung die höchsten Differenzen (25.5—29 %) Enol erhalten, was wohl auch auf katalytisch wirkende Verunreinigungen des Äthers zurückzuführen ist.

Sicher unrichtig ist natürlich nach Knorrs Untersuchung meine Annahme, daß der homogene Acetessigester, weil er stärker als in irgend einem Lösungsmittel absorbiert, »stark enolisiert sein muß«. Da er wegen der starken Absorption nur in sehr dünnen Schichten bis zu 0.02 mm photographiert werden konnte, und da aus gleichem Grunde die Absorptionskurven nicht bis in das für sie charakteristische Gebiet verfolgt werden konnten, so ist die optische Methode in diesem Fall besonders ungenau und irreführend. Wie die abnorm starke Absorption des homogenen Esters zu erklären ist, muß also dahingestellt bleiben. Aber außerdem habe ich nirgends behauptet, wie Knorr irrtümlich l. c. S. 1157 angibt, daß »homogener Ester nach Hantzsch fast nur Enol« sei. Vielmehr ist von mir l. c. S. 3063 in erster Linie gegenüber J. Brühl nur hervorgehoben worden, daß homogener Ester »unmöglich nur aus der Ketoform bestehen kann«. Ich habe die Frage nach dem quantitativen Enolgehalt ausdrücklich offen gelassen.

Für den Temperaturkoeffizienten des Acetessigesters in wäßriger Lösung ergibt sich aus den oben korrigierten optischen Werten jetzt Folgendes: Acetessigester in Wasser bei 80° ergab die Schichtdickenwerte 61 für $^1/\lambda = 3900$, 100 für $^1/\lambda = 4000$ und 167 für $^1/\lambda = 4200$, bezogen auf d_e des Äthoxycrotonesters = 1. Daraus berechnet sich jetzt die Menge Enol in Wasser bei 80° zu 0.77 %, 0.42 % und 0.30 %, also im Mittel rund zu 0.5 % gegen 0.14 % Enol bei 20° nach meinen Versuchen und von 0.4 % Enol nach K. H. Meyer. Danach nimmt bei einer Temperatursteigerung um 60° die Enolkonzentration zwar relativ stark zu; doch sind alle absoluten Werte so klein, daß sie eine sichere Berechnung des Temperaturkoeffizienten nicht gestatten, zumal auch die Absorption des nicht enolisierten Esters etwas mit der Temperatur steigen wird.

Die von K. H. Meyer und L. Knorr nachgewiesenen Zeitphänomene, wonach der homogene Acetessigester beim Lösen in ver-

schiedenen Medien erst mit meßbarer Geschwindigkeit das Lösungsgleichgewicht erreicht, konnten auch optisch in optisch reinem Petroläther, und zwar sogar bei sehr großer Verdünnung (v = 5000), nachgewiesen werden, was die beifolgende Figur II für die in der unteren Hälfte enthaltenen drei Kurven zeigt.



Figur II.

Hiernach wird in guter Übereinstimmung mit Kurt H. Meyers Befund das enolreichere (stärker absorbierende) Gleichgewicht in diesem Medium erst etwa nach $1^1/_2$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nahezu erreicht, während frische Hexanlösungen noch relativ viel von der schwächer absorbierenden Ketoform enthalten. Die Figur bestätigt aber auch durch Nichtanschluß der beiden Vollkurven von optisch-konstanten Lösungen von verschiedener Konzentration die Ungültigkeit von Beers Gesetz, woraus von mir auf die Zunahme der Enolkonzentration mit Zunahme der Verdünnung geschlossen worden ist. Durch die von Knorr angekündigte Fortsetzung seiner ausgezeichneten Untersuchung werden wohl die hier berührten, noch offenen Fragen und Unstimmigkeiten erledigt werden. Hierzu sei nur noch bemerkt, daß Knorrs Molekularrefraktionen für den Gleichgewichts-Acetessigester, die auf S. 1148 zu 32.06 und 32.07 bestimmt worden sind, relativ stark (etwa das Dreifache der erlaubten Fehlergrenze) von den untereinander vorzüglich stimmenden Werten von Brühl und von Hansen (gef. 31.96 und 31.98) differieren — was für die genaue Ermittlung des Keto-Enol-Gleichgewichts nicht ohne Belang ist. Die von Dr. Hansen ohne Kenntnis der Zeitphänomene ermittelten Molekularrefraktionen sind jedenfalls ebenso wie die betreffenden Absorptionskurven richtig, weil die betreffenden Lösungen erst 1—2 Stdn. nach der Bereitung, also mit bereits eingestelltem Gleichgewicht, optisch untersucht wurden. Nur die Molekularrefraktionen in Hexanlösungen mußten wegen der Flüchtigkeit des Mediums etwas rascher ermittelt werden und sind danach mit kleinen, aber meist so gut wie belanglosen Fehlern behaftet. Die

z. B. auf S. 3068 l. c. angeführten und daselbst eingeklammerten, geringen Unstimmigkeiten einiger weniger Zahlen sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß sich das Gleichgewicht bei Bestimmung des Brechungsexponenten noch nicht völlig eingestellt hatte.

239. A. Hantzsch und O. K. Hofmann: Über den Molekularzustand organischer Ammoniumhaloide in nicht dissoziierenden Medien.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Die von mir und H. Leupold entdeckte Tatsache, daß die Methylphenylacridoniumhaloide sehr verschiedene Farbe, aber in Chloroformlösung auch sehr verschiedene Molekulargrößen besitzen, hat uns zur Annahme von »Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit« geführt[1]). Etwas später hat Ch. K. Tinkler[2]) auf Grund ähnlicher Molgewichtsbestimmungen in Chloroform und Diphenylamin das in beiden Medien anscheinend trimolekulare Jodid analog den schon vorher bekannten Additionsprodukten von Di- und Trijodmethan an Chinolin[3]) durch eine eigenartige Strukturformel mit dreiwertigem Jod dargestellt. Derartige, auf der Annahme wirklicher Polymerie basierte Strukturformeln sind jedoch nicht haltbar; denn es wird gezeigt werden, daß diese vermeintlichen Polymerien tatsächlich nur Molekular-Assoziationen sind, die bei allen Ammoniumsalzen, auch bei den gesättigten Tetralkylderivaten, in indifferenten Medien auftreten, und die sich als Assoziationen, also nicht als Polymere, dadurch charakterisieren, daß die Molekulargewichte aller dieser Haloidsalze nach der Natur der Anionen in demselben Medium derart variieren, daß die Chloride stets das geringste, die Bromide und Rhodanide steigende, und die Jodide die größten Molgewichte aufweisen. Ferner ist Polymerie auch dadurch ausgeschlossen, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen, nicht dissoziierenden Lösungsmitteln je nach deren größerer oder geringerer »assoziierenden Kraft« größere oder geringere Molgewichte aufweist, wie denn z. B. das in Chloroform und Diphenylamin sehr stark assoziierte Methylphenylacridoniumjodid in Pyridin und Phenol monomolekular ist. Endlich ist auch bisweilen das sicherste Charakteristikum der Assoziation, nämlich Steigen der Molekulargewichte mit Steigen der Konzentration in demselben Lösungsmittel, nachgewiesen worden.

[1]) B. **42**, 68 [1909]. [2]) Soc. **95**, 921 [1909]. [3]) B. **16**, 202, 880 [1883].

Die Bestimmung von Molekulargrößen organischer Ammoniumsalze mußte auf die Haloidsalze beschränkt bleiben, da die Sauerstoffsalze von indifferenten Medien nicht oder wenigstens nicht genügend aufgenommen werden. Da die Chloroformlösungen meist sehr geringe Siedepunktserhöhungen, also sehr große Molgewichte, ergeben, und da diese Werte vor allem durch Spuren von Wasser oder Alkohol sehr stark beeinflußt werden, so genügte für diese Bestimmungen selbst nicht das sonst hierfür empfohlene »Chloroform Anschütz«. Denn durch die darin enthaltenen Spuren von Alkohol wurde nicht nur der Siedepunkt inkonstant, oder erst sehr langsam konstant, sondern auch das Molekulargewicht des gelösten Haloidsalzes fast stets inkonstant gefunden; die Werte stiegen erst mit Zunahme der Konzentration langsam bis auf einen annähernd konstanten Maximalwert. Aber auch dieser lag in nicht absolutem Chloroform häufig noch zu niedrig, wie denn gerade das nach H. Leupold und Tinkler trimolekulare Methylphenylacridoniumjodid in ganz reinem Chloroform tatsächlich pentamolekular ist. Dies bedeutet natürlich, daß schon Spuren von Alkohol (oder Wasser) den Assoziationsfaktor der Salze verkleinern.

Absolutes Chloroform kann man sehr einfach schon aus gewöhnlichem (aber natürlich auch aus Anschützschem) Handelspräparat erhalten, wenn man es zur Entfernung des Alkohols etwa eine Viertelstunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure durchschüttelt, hierauf mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser wäscht und schließlich in einem fast ganz gefüllten Kolben über frisch geglühter Pottasche trocknet. Dieses Chloroform braucht auch nicht destilliert, sondern nur durch ein getrocknetes Filter gegossen zu werden, um konstante Molekulargewichte zu ergeben. Nur ist es auch hier erforderlich, den Einfluß des wechselnden Barometerstandes bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch einen Kontrollapparat mit reinem Chloroform zu eliminieren und die Temperaturdifferenz zwischen den Thermometern der beiden Apparate als Siedepunktserhöhung anzunehmen. Übrigens zersetzt sich auch dieses reinste Chloroform beim Aufbewahren am Tageslicht und auch über entwässertem Kupfersulfat bald rascher, bald langsamer unter Gelbfärbung und Bildung von Phosgen, hält sich aber im Dunkeln über geglühter Pottasche sehr lange unverändert.

Die früher zu 36 angenommene Siedekonstante ist von E. Beckmann[1]) neuerdings zu rund 39 bestimmt worden; fast dieselbe Zahl wurde auch für unser Präparat mit Hilfe von Phenylacridin gefunden.

0.652 g in 22.2 g $CHCl_3$. $\Delta = 0.452^0$. $K = 39.25$.

[1]) Ph. Ch. **63**, 177 [1908].

Den folgenden Bestimmungen ist K = 39.0 zugrunde gelegt worden. Schon hierdurch erhöhen sich die so berechneten Molgewichte gegenüber den früheren um etwa 8%. Bei der ebullioskopischen Untersuchung verschiedener Mengen eines Salzes in einer konstanten Chloroformmenge wurden die Molgewichte stets nach der Differenzmethode, also für jede neu hinzugefügte Salzmenge gesondert, berechnet, da sich natürlich auf diese Weise die bisweilen, namentlich in nicht absolutem Chloroform, recht beträchtlichen Veränderungen der Molekulargrößen mit der Konzentration am deutlichsten zu erkennen geben.

1. Molgewichte von Alkylammoniumhaloiden.

Von diesen Salzen mußten als in Chloroform zu wenig löslich ausgeschieden werden: $N(CH_3)_4(Cl, Br, J)$ und $N(C_2H_5)_4J$, sowie $C_2H_5.NH_3.Cl$ und $C_3H_7.NH_3.Cl$.

Untersucht wurden: $NH_3(C_5H_{11}).Cl$, $NH_2(CH_3)_2.Cl$, $NH_2(C_2H_5)_2.Cl$, $NH(C_2H_5)_3.Cl$, $N(C_3H_7)_4.Cl$ und $N(C_3H_7)_4.J$.

Diese in Chloroform leicht löslichen Alkylammoniumhaloide sind sehr hygroskopisch; sie konnten meist sogar nicht im Vakuum über Phosphorpentoxyd, sondern nur folgendermaßen wasserfrei erhalten werden:

Über abgewogene Mengen (ca 10 g) der Salze wurde ein durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Luftstrom in einem Bade von Woodschem Metall durchgesogen und die Temperatur des letzteren langsam bis schließlich auf etwa 130° gesteigert, wobei äußerst hygroskopische Salze wie Tetrapropylammoniumchlorid sehr vorsichtig angewärmt werden mußten, da sie sonst schmolzen und alsdann überhaupt nicht mehr völlig getrocknet werden konnten. Diese Operation mußte mehrere, manchmal sogar fünf Tage lang fortgesetzt werden, bis die Salze gewichtskonstant geworden waren. Auch dann wurden nur solche Salze, die sich durch Halogenbestimmungen als rein erwiesen hatten, zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Zu diesem Zweck wurden die getrockneten Salze sofort in Portionen von etwa 0.5—1 g in kleine Röhrchen gebracht, gut verschlossen und über P_2O_5 aufbewahrt, bis ihr Inhalt, möglichst rasch, im Siedegefäß entleert wurde.

Die folgende Tabelle (S. 1779) enthält die Resultate der Molgewichtsbestimmungen der Alkylammoniumhaloide in Chloroform. Der Beginn einer neuen Versuchsreihe ist durch einen Horizontalstrich markiert.

Hiernach ist also kein einziges Alkylammoniumchlorid in Chloroform monomolekular, vielmehr sind alle mehr oder minder stark assoziiert. Am einfachsten verhalten sich die Tetralkylammoniumsalze, da deren Molgewichte gar nicht von der Verdünnung abhängig sind. Tetrapropylammoniumjodid erscheint konstant pentamolekular, wie es

nach Tinkler[1]) auch in Diphenylamin tetra- bis pentamolekular ist, und Tetrapropylammoniumchlorid ist höchst wahrscheinlich trimolekular; denn die niedriger gefundenen Molgewichte sind zweifellos durch Spuren von Wasser in dem sehr hygroskopischen Salz herabgedrückt werden.

In je 30 g $CHCl_3$	Salz g	Salz Mol. i. L.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. einfach	Mol.-Gew. ber. n-fach
$N(C_3H_7)_4.J$	0.8517	0.136	0.071°	1560	313	fünffach 1565
	0.6700	0.243	0.054°	1613		
	1.2080	0.193	0.099°	1586		
$N(C_3H_7)_4.Cl$	1.0617	0.293	0.241°	573	222	zweifach 444
	0.6866	0.394	0.155°	576		dreifach 666
$NH(C_2H_5)_3.Cl$	0.6460	0.235	0.417°	202	137.5	zweifach 275
	0.6173	0.459	0.281°	286		
	0.4870	0.636	0.213°	297		
$NH_2(C_2H_5)_2.Cl$	0.4685	0.214	0.237°	257	109.5	dreifach 328.5
	0.3463	0.372	0.150°	300		vierfach 438
	0.5131	0.607	0.180°	371		fünffach 547.5
	0.8098	0.370	0.385°	274		
	0.8131	0.741	0.211°	501		
	0.9440	1.172	0.230°	534		
$NH_2(CH_3)_2.Cl$	0.2064	0.127	0.104°	258	81.5	fünffach 407.5
	0.8881	0.671	0.269°	429		
$NH_3(C_5H_{11}).Cl$	0.2902	0.118	unbestimmbar klein	unbestimmbar groß	123.5	—
	0.3896	0.275				

Triäthyl-, Diäthyl- und Dimethylammoniumchlorid zeigen mit steigender Konzentration auch steigende und bisweilen sogar stark abweichende Molekulargewichte; zum Teil sicher deshalb, weil auch diese Salze außerordentlich hygroskopisch sind. Triäthylammoniumchlorid erscheint etwa dimolekular, Dimethyl- und Diäthylammoniumchlorid im Maximum pentamolekular. Die früheren Bestimmungen an Dimethylammoniumchlorid[2]), wonach es drei- und vierfach molekular sein sollte, sind sicher auch durch Spuren von Wasser etwas zu niedrig ausgefallen[3]).

[1]) Soc. **95**, 921 [1909]. [2]) B. **37**, 1045 [1904].

[3]) Auch E. Wedekind hat vermittels einer Verteilungsmethode einige quaternäre Ammoniumsalze in Chloroform dimolekular gefunden. Da es sich hierbei aber um wäßriges und sogar mit Wasser gesättigtes Chloroform handelte, wäre es von Interesse, durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen in absolutem Chloroform nachzuprüfen, ob auch bei diesen Salzen der Assoziationsgrad an sich höher und nur durch das im Chloroform gelöste Wasser zurückgegangen ist. (Ch. Z. **1910**, Nr. 94, 840.)

Ganz abweichend und eigenartig verhält sich der einzige in Chloroform genügend lösliche Vertreter der Monoalkylammoniumhaloide: Isoamylammoniumchlorid gab gar keine merkliche Siedepunktserhöhung; da das Salz auch aus Chloroform gut krystallisiert und die Lösung keine Kolloiderscheinungen zeigt, kann das Salz nur so stark assoziiert sein, daß der Assoziationsgrad nicht mehr bestimmt werden kann. Übrigens ergab ein zweiter Versuch mit demselben Salz zwar eine sehr geringe und schwankende Siedepunktserhöhung, gleichzeitig aber auch eine Gelbfärbung der Lösung, die eine geringe Zersetzung anzeigte.

Nach alledem ist die Assoziation der Alkylammoniumsalze in Chloroform nicht merklich abhängig von ihren Molekulargewichten, wohl aber vom Substitutionsgrade und der Natur der Halogene. Sie sinkt mit Zunahme der Zahl der Alkyle und dürfte deshalb beim Salmiak am größten sein; sie ist aber auch geringer bei Chloriden als bei Jodiden, was die später folgenden Bestimmungen noch deutlicher erkennen lassen. Am stärksten verändern sich die Molekulargewichte der Salze durch Veränderung der Lösungsmittel —, was bekanntlich ebenfalls ein Charakteristikum der Assoziation ist. Denn Tetraäthylammoniumjodid, das in Chloroform zu wenig löslich ist, aber darin wohl gleich dem Tetrapropylsalz stark assoziiert sein wird, ist nach Walden[1]) in Pyridin nahezu monomolekular und höchstens sehr schwach assoziiert[2]).

2. Molgewichte von Acridoniumhaloiden.

Während nach H. Leupold (l. c. S. 76 und 77) Methylphenylacridoniumchlorid und Bromid in Chloroform monomolekular, das Jodid aber trimolekular sein soll, ergab die systematische Untersuchung dieser Haloidsalze, einschließlich des später zu beschreibenden Rhodanids, in absolutem Chloroform erheblich höhere Werte, die im allgemeinen mit denen der entsprechenden Alkylammoniumsalze übereinstimmen.

---

[1]) Ph. Ch. **55**, 332 [1906].

[2]) Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von W. E. St. Turner (Soc. **99**, 880 [1911]), in der für organische Ammoniumhaloide in Chloroform relativ gut mit den obigen stimmende Werte gefunden worden sind. Nur Amylammoniumchlorid soll danach rund sechsfach assoziiert sein. Auch wir haben zweimal fast dieselben Resultate erhalten, halten sie aber nicht für zuverlässig weil sich diese Lösungen etwas gelblich gefärbt, also etwas zersetzt hatten.

Methyl-phenyl-acridoniumhaloide,

$$\left[C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}N.CH_3\right](Cl, Br, SCN, J) \text{ in Chloroform.}$$

	CHCl₃ g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. einfach	Mol.-Gew. ber. *n*-fach
1. Chlorid Lösung grüngelb	35.0	0.2905 0.3190 0.6160	0.054° 0.053° 0.084°	599 671 817	305.5	zweifach 611 dreifach 917
2. Bromid Lsg. hellrot	22.2	0.5577	0.124°	790	350	zweifach 700 dreifach 1050
3. Rhodanid Lösung rot	22.2	0.2263 0.5175	0.037° 0.056°	1075 1405	328	dreifach 984 vierfach 1312
4. Jodid Lsg. tiefrot	22.2	0.4263 0.4185 0.7010	0.036° 0.040° 0.055°	2080 1952 2240	397	fünffach 1985
	22.2	0.6310	0.058°	1911		
	22.2	2.172	0.183°	2085		

Die Molgewichte dieser Haloidsalze in Chloroform wechseln also ganz regelmäßig je nach der Natur des Halogens vom Chlorid und Bromid (di- bis trimolekular) über das Rhodanid (tri- bis tetramolar) bis zum Jodid (konstant pentamolar), also genau so wie die Löslichkeit der Silberhaloide.

Daß die quaternären Ammoniumsalze auch hier in Lösung stärker assoziiert sind, als die tertiären, zeigt das Verhalten der einfachen

Phenyl-acridoniumhaloide, $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}NH.X$,

in Chloroform, deren Molekulargewichte wir, um eine partielle Spaltung in Phenylacridin und freie Säure zu vermeiden, in einer Lösung von überschüssigem Phenylacridin bestimmt haben. Hierdurch wurden auch konstante Anfangswerte erhalten, während dieselben in dem reinen Lösungsmittel infolge der erwähnten Spaltung zu klein ausfielen.

	CHCl₃ g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. einfach	Mol.-Gew. ber. zweifach
1. Chlorid . . . Lösung gelbbraun	30 —	0.135 0.192	0.047° 0.065°	374 384	292	584
2. Jodid . . . . Lösung hellrot .	22.2 —	0.2808 0.2457	0.089° 0.086°	555 502	383	766

Diese Haloidsalze sind also, unabhängig von der Natur des Halogens, selbst in Chloroform nur wenig assoziiert.

Endlich zeigt sich auch bei den Methylphenylacridoniumsalzen, daß weniger indifferente Lösungsmittel, nämlich Pyridin und Phenol, selbst die stärkst assoziierten Salze wie das pentamolekulare Jodid in Einzelmoleküle auflösen.

Methyl-phenyl-acridonium-Jodid ebullioskopisch in Pyridin (K = 29.5).

Pyridin g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
19.71	0.3325	0.122°	408	397
tiefrot	0.2595	0.102°	381	

Jodid uud Rhodanid kryoskopisch in Phenol (K = 72.0).

1. Jodid	Phenol g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
Lösung	13.0	0.1220	0.182°	371	397
verdünnt gelb . .	—	0.1905	0.254°	415	
konzentr. bräunlich	—	0.1850	0.235°	435	
	—	0.1915	0.243°	436	
2. Rhodanid	12.4	0.1190	0.233°	297	328
Lösung gelb . .	12.7	0.2010	0.322°	355	

Daß aliphatische und aromatische Ammoniumhaloide von gleichem Substitutionsgrade in gleichen Medien etwa gleich stark assoziiert sind, zeigt die folgende Zusammenstellung der Molekulargewichte in Chloroformlösung:

Tetrapropylammonium- und Methylphenylacridonium-jodid pentamolar,
» » » -chlorid tri- bis dimolar,
Triäthylammonium- und Phenylacridonium-chlorid di- bis monomolar.

Endlich wird bestätigt, daß überhaupt alle Salze nach Walden in Pyridin und auch in Phenol nach Hantzsch und Heilbrons Versuchen mit Alkaliviolurat en monomolekular gelöst sind.

Es hat sich also Folgendes ergeben: Alle der Untersuchung zugänglichen Ammoniumhaloide sind in Chloroform stark assoziiert, bilden also im festen Zustande wohl sehr große Molekularkomplexe; dies wird dadurch wahrscheinlich, daß Amylammoniumchlorid in

Chloroform ein nicht mehr zu bestimmendes, also sehr großes Molgewicht besitzt. Die übrigen Haloidsalze sind im Maximum pentamolekular assoziiert. Das gilt ausschließlich für die quaternären Jodide, während die zugehörigen Rhodanide, Bromide und Chloride eine in derselben Reihenfolge abnehmende Assoziationskraft besitzen. Ähnliches gilt für di- und trisubstituierte Salze in Chloroform. Die Tendenz, in kleinere Aggregate zu zerfallen, nimmt bereits in diesem indifferenten Medium meist mit der Verdünnung zu und wird in Pyridin und Phenol vollständig, da in diesen Medien alle Salze nur als Einzelmoleküle (wohl in Verbindung mit dem Medium) gelöst sind.

---

240. A. Hantzsch: Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und ihre Deutung als Valenzisomerie.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Bekanntlich sind schon längst verschiedenfarbige Modifikationen gewisser Pyridin- und Chinolinsalze, namentlich ihrer Jodmethylate, entdeckt worden[1]). Da derartige farbige Salze häufig farblose wäßrige Lösungen erzeugen, wurde diese Farbveränderung von H. Decker zuerst mit der elektrolytischen Dissoziation in Zusammenhang gebracht und auf »Ionisation von Chromophoren«[2]), neuerdings aber auf Strukturisomerie[3]) zurückgeführt. Nachdem kürzlich von H. Leupold und mir verschiedenfarbige Acridonium-haloide und -sulfite isoliert worden waren, die in Chloroform verschieden hohe Molekulargewichte ergaben, glaubten wir Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit annehmen zu sollen[4]), welcher Auffassung sich kurz darauf Ch. K. Tinkler aus ähnlichen Gründen anschloß[5]). Da jedoch nach der vorangehenden Arbeit alle organischen Ammoniumsalze in verschiedenen Medien nur verschieden stark assoziiert sind, könnte die Polychromie höchstens noch auf Verschiedenheit des Assoziationsgrades beruhen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, sind jedoch alle diese Erklärungsversuche nicht aufrecht zu erhalten: Assoziation kann zwar graduelle und untergeordnete Unterschiede der Farbe und der Absorption bedingen, so daß stärker assoziierte Salze auch etwas dunkler

---

[1]) Claus und Decker, J. pr. [2] **39**, 305 [1889].
[2]) B. **37**, 2939 [1904]. [3]) J. pr. [2] **79**, 342 [1909].
[4]) B. **42**, 68 [1909]. [5]) Soc. **95**, 921 [1909].

sind und etwas stärker absorbieren; sie ist aber dennoch nicht die wahre Ursache der Polychromie dieser Salze. Letztere ist vielmehr auf Isomerie zurückzuführen; jedoch nicht, wie Decker glaubte, auf Strukturisomerie, sondern auf eine Chromoisomerie, die der der Violurate, Nitrophenolate usw. ähnlich ist und daher auch ähnlich zu erklären ist.

Die Ergebnisse der in der Acridinreihe von Dr. O. K. Hofmann und in der Pyridinreihe von Hrn. Spiro Kyropoulos experimentell ausgeführten Arbeiten seien in verschiedene Abschnitte zusammengefaßt.

Polychromie der festen Salze und ihre Unabhängigkeit von Natur der Anionen und Kationen.

Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist die Zahl der verschiedenfarbigen Acridonium- und *N*-Methyl-acridoniumsalze mit farblosen Ionen sowie die der verschiedenfarbigen Modifikationen ein und desselben Salzes so vermehrt worden, daß hier jetzt alle Farben mit Ausnahme von Blau und Violett auftreten:

Phenyl-acridoniumsalze, $\left[C_6H_5.C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH\right]X$.

Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Chlorid	Bromid	Jodid
gelb, grün	gelbrot	gelb, rot, grün	braungelb, $CHCl_3$-Verbdg. gelbbraun	braungelb	braungelb, $CHCl_3$-Verbdg. rot

N-Methyl-phenyl-acridoniumsalze, $\left[C_6H_5.C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}N.CH_3\right]X$.

Perchlorat	Nitrat	Saures Sulfat	Nitrit	Sulfit	Fluorid	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid
gelb	gelb	gelb	braungelb	gelb, rot, grün, braun	gelb, grün	gelb,grün, Hydrate grüngelb und braun	braungelb	orange grün	rot

Schon nach dieser Zusammenstellung sind meine früheren Anschauungen zu modifizieren; denn Polychromie zeigt sich nicht nur bei Haloidsalzen und ausnahmsweise bei Sulfiten, sondern auch bei anderen Sauerstoffsalzen, die nicht wie die Sulfite in tautomeren Formen möglich sind, z. B. bei den drei Formen des Phenylacridonium-

sulfats. Auch spezifisch auxochrome Wirkungen gewisser Anionen, z. B. vor allem des Jods, wie sie z. B. beim Mercurijodid im Vergleich zum Mercurichlorid auftreten, können die Polychromie der obigen Salze nur sekundär beeinflussen. Denn die Möglichkeit, daß die rote Farbe des Methylphenylacridoniumjodids im Gegensatz zur gelben Farbe des Chlorids dem Jodion zuzuschreiben sei, wird dadurch ausgeschlossen, daß das einfache, nicht methylierte Phenylacridoniumjodid nicht rot, sondern braungelb, also sehr ähnlich dem gelben Chlorid ist. Dieses braungelbe Jodid liefert nicht nur eine dunkelrote Chloroformlösung, sondern auch eine dunkelrote, feste Chloroformverbindung, die aber wieder das braungelbe reine Jodid regeneriert. Diese Phänomene können nicht durch eine spezifische Jodwirkung, sondern nur durch die Annahme erklärt werden, daß auch die Jodide gleich den Sulfaten und Sulfiten in verschiedenfarbigen Formen existieren würden, wenn sie nicht im freien Zustande spontan in eine einzige, die stabilste Form übergingen. So ist zwar das Methylphenylacridoniumjodid stets rot, aber das Phenylacridoniumjodid in der roten Form nur in Verbindung mit dem Schutzstoff Chloroform zu erhalten; ohne letzteren geht es spontan in die stabile, gelbbraune Form über.

Wie die Polychromie hiernach unabhängig von der Natur der Anionen auftritt, so wird sie auch von der Stärke und dem Substitutionsgrad der Kationen nicht beeinflußt. Denn sie tritt im Prinzip gleichartig auf bei den Salzen der alkaliähnlichen quaternären Acridoniumbasen, wie bei denen des sehr schwachen tertiären Phenylacridins. Dies ist mit Rücksicht auf die später zu behandelnden, anscheinend etwas anderen Verhältnisse in der Pyridinreihe zu betonen.

Aus alledem folgt: Die Polychromie der Acridoniumsalze wird von der Natur der Anionen und Kationen nicht prinzipiell, sondern nur graduell beeinflußt. An sich könnte jedes Salz in allen überhaupt möglichen polychromen Formen auftreten, wenn nicht durch den Einfluß der Anionen und Kationen die Stabilitätsverhältnisse oft einseitig zugunsten einiger, häufig nur einer einzigen Form verschoben werden würden.

Polychromie der Salzlösungen und ihre Unabhängigkeit von der Assoziation.

Ein und dasselbe Salz bildet, auch wenn es fest in verschiedenen polychromen Formen auftritt, in ein und demselben Lösungsmittel identische Lösungen, wenigstens als stabile Endzustände; polychrom sind aber seine Lösungen in verschiedenen Medien. Sehr charakteristisch zeigt sich dies an den

Lösungen der polychromen Methyl-phenyl-acridoniumsulfite.

Lösung	Äthylalkohol absolut	Äthylalkohol H_2O-haltig	Amyl-alkohol	Eisessig	Acetylen-di-u.tetra-chlorid	Aceto-nitril	Nitro-methan	Nitro-benzol
konz.	rot	grün-gelb	grün-braun	rot	grün	gold-gelb	gelb-braun	braun

Diese Phänomene bedeuten natürlich: die Polychromie der Salzlösungen wird durch die verschiedene Natur der Lösungsmittel bestimmt; es bilden sich Verbindungen zwischen Salz und Lösungsmittel von bestimmter Farbe, die von der der festen Salze verschieden sein kann. Solche »Solvate« lassen sich auch bisweilen in fester Form isolieren. So löst sich, wie bereits erwähnt, das braungelbe Phenyl-acridoniumjodid in Chloroform mit roter Farbe und krystallisiert daraus in einer festen, ebenfalls roten Chloroformverbindung; ein Zeichen dafür, daß das braungelbe Salz in der roten Chloroformlösung tatsächlich als rote Chloroformverbindung vorhanden ist. Obgleich nun die Haloidsalze in nicht dissoziierenden Medien nach der vorangehenden Arbeit verschieden stark assoziiert sind, so besteht doch nach der folgenden Tabelle die Polychromie unabhängig von dem Assoziationsgrade der gelösten Salze, wie auch umgekehrt die Farbe der Lösungen trotz Verschiedenheit der Assoziation identisch sein kann. Die Polychromie kann also nicht durch Verschiedenheit der Assoziation erklärt werden.

	N-Methyl-phenyl-acridonium-				Phenyl-acridonium-	
	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid	Chlorid	Jodid
In Chloroform; assoziiert	grüngelb 2—3-fach	hellrot 2–3-fach	rot 3—4-fach	tiefrot 5-fach	gelbbraun 1—2-fach	hellrot 1—2-fach
In Pyridin; nicht assoziiert	grün-braun	gelbrot	hellrot	tiefrot	—	—
In Phenol; nicht assoziiert	braun	braun	braun-orange	rotbraun	hellrot	rot

So ist also z. B. das Jodid des Methylacridoniums in Chloroform fünffach und in Pyridin gar nicht assoziiert, aber in beiden Medien von roter Farbe, wie es auch im festen Zustande braunrot ist. So ist das Jodid des einfachen Acridoniums in Chloroform rot, obgleich es darin viel weniger stark assoziiert ist, als das methylierte Salz usw. Überhaupt wird die Absorption und damit die Farbe der Lösungen

durch Verschiedenheit des Assoziationsgrades sehr wenig, manchmal sogar gar nicht merklich, beeinflußt. Wenn daher (nach Tafel II) Lösungen ein und desselben Salzes (von Pyridinmethyljodid) in Chloroform enorm viel stärker absorbieren als die wäßrigen und alkoholischen Lösungen und sich sogar durch Auftreten eines neuen Bandes von letzteren wesentlich unterscheiden, so kann diese außerordentlich starke optische Differenz nicht darauf beruhen, daß Chloroformlösungen von Haloidsalzen stärker assoziiert sind, als ihre Lösungen in Alkohol und Wasser.

Wäßrige Lösungen und die Unabhängigkeit der Farbe von der Dissoziation.

Im Prinzip verhält sich Wasser gegenüber den festen, polychromen Salzen nicht anders als die nicht ionisierenden Medien. Es wirkt als Lösungsmittel allerdings meist farbaufhellend oder hypsochrom, bisweilen aber doch auch farbvertiefend oder bathochrom. So löst es zwar das gelbe Chinolinmethyljodid farblos, aber das fast farblose Kotarninchlorid mit tief gelber und das gelbe Methylphenylacridoniumchlorid bei genügender Konzentration mit brauner Farbe. Auch diese Farbveränderungen sind chemisch auf die additive, nicht aber physikalisch auf die dissoziierende Wirkung des Wassers zurückzuführen. Es handelt sich hierbei also nicht um Bildung von Ionen, sondern von Hydraten von anderer Farbe. So erhält man z. B. aus der braungelben Lösung des eben erwähnten gelben Chlorids ein krystallisierendes braunes Hydrat. Daß bloße Ionisation keinen optischen Effekt hervorbringt, hat sich wie in anderen Fällen auch hier, und sogar besonders scharf nachweisen lassen: Die intensiv gelben Lösungen aller Kotarninsalze sind (nach Tafel I) in allen (wäßrigen, alkoholischen und Chloroform-) Lösungen optisch identisch, obgleich sie in ersteren praktisch vollständig in Ionen gespalten, in letzteren undissoziiert und sogar assoziiert gelöst sind. Wenn also, wie später gezeigt werden wird, auch in wäßrigen Lösungen gewisser Salze optische Veränderungen infolge von Veränderungen der Konzentration auftreten, so sind dieselben nicht auf Veränderung der Dissoziation, sondern auf chemische Veränderungen zurückzuführen[1]), hier also auf Verschie

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei gern anerkannt, was in meinen früheren Arbeiten über die Unabhängigkeit der Absorption von der Ionisation nicht erwähnt worden ist, daß als erster Magnanini schon 1892 ausgesprochen und nachgewiesen hat, daß Veränderungen des Dissoziationsgrades ohne Veränderung der Farbe erfolgen (z. B. G. **22**, I, 131, **23**, II, 44 und **25**, II, 373), und daß er von da an die scheinbaren Ausnahmen gleich mir chemisch (z. B. bei den Violuraten durch Umlagerung) erklärt hat.

bung von Lösungsgleichgewichten der polychromen Salze, die natürlich teils als Hydrate, teils als Ionen vorhanden sein können. In diesem Sinne ist auch meine frühere Annahme, daß bei Farbänderungen in wäßriger Lösung Depolymerisation eine Rolle spiele[1]), ebenso zu berichtigen wie die frühere Annahme Deckers, daß in den farbigen Haloidsalzen ein Chromophor vorhanden sei, der durch Abdissoziation der Halogene zerstört werde[2]).

Nachweis der Isomerie bezw. von Isomerie-Gleichgewichten in Lösung.

Daß die Polychromie der Ammoniumsalze nach dem Ausschluß ihrer Erklärung durch Polymerie, Assoziation und Dissoziation auf Isomerie beruhen muß, ist danach eigentlich bereits indirekt bewiesen, kann aber auch optisch direkt bewiesen werden und zwar auf Grund folgender Tatsachen: Die Absorption der polychromen Lösungen polychromer Salze ist, wie durch Photographie im Ultraviolett nachgewiesen und auch durch Kurven veranschaulicht werden wird, in verschiedenen Lösungsmitteln stets erheblich, manchmal sogar enorm verschieden. Dieselbe variiert außerdem meist noch in ein und demselben Lösungsmittel mit der Natur der Anionen, sowie mit der Temperatur und der Konzentration — kurz, die Lösungen polychromer Salze charakterisieren sich durch außerordentliche optische Variabilität. Im scharfen Gegensatz zu diesen optisch variablen Salzlösungen gibt es farbige Lösungen nahe verwandter farbiger Ammoniumsalze von etwa gleich starker Absorption, die im Vergleich hiermit geradezu als optisch konstant oder »idiochrom« angesehen werden können, deren Absorptionskurven sich also unter den erwähnten vier Bedingungen (Lösungsmittel, Natur der Anionen, Konzentration und Temperatur) praktisch nicht merklich verändern[3]).

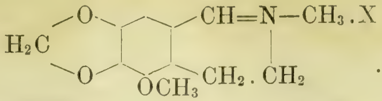
Die Bedeutung dieser optischen Unveränderlichkeit sei als der einfachste und grundlegende Fall zuerst behandelt. Sie gilt, wie

---

[1]) B. **42**, 71 [1909]. [2]) B. **37**, 2939 [1904].

[3]) Daß die erwähnten physikalischen und chemischen Veränderungen optisch absolut keinen Effekt haben, soll damit natürlich um so weniger behauptet werden, als geringe Effekte für Lösungen sehr schwach absorbierender Stoffe, z. B. durch den Einfluß der Lösungsmittel und der Temperatur, bereits optisch nachgewiesen worden sind. Doch werden diese Einflüsse bei genügend starker Absorption, also für farbige Stoffe, praktisch fast gleich Null und können deshalb in den hier allein interessierenden Fällen vernachlässigt werden.

Tafel I zeigt, für die Lösungen der den Isochinolinsalzen als deren Dihydroderivate strukturell verwandten Kotarninsalze,



Dieselben absorbieren ganz ähnlich und auch fast ebenso stark wie die Chinolinsalze nach Tafel VIII. Um so beachtenswerter ist deshalb, im Gegensatz zur optischen Variabilität der letzteren, die

Optische Konstanz der Kotarninsalzlösungen und ihre Konsequenzen.

Die Unabhängigkeit ihrer Absorption von der Natur der Lösungsmittel zeigt sich nach Tafel I durch die Identität der durch Photographie im Ultraviolett ermittelten Absorptionskurven der Lösungen in Wasser, Alkohol und Chloroform. Dadurch wird erstens bestätigt, daß die Absorption nicht beeinflußt wird vom Dissoziationsgrad — da die Salze in Wasser fast völlig, in Alkohol mäßig, in Chloroform nicht dissoziiert sind —, daß also die Ionen mit dem undissoziierten Salz optisch identisch sind. Zweitens wird danach die Absorption nicht beeinflußt durch die zweifellos vorhandenen, weil bisweilen in fester Form isolierbaren »Solvate« (Hydrate, Alkoholate, Chloroformate usw.), die danach ebenfalls optisch vom Salz nicht merklich verschieden sind.

Die Unabhängigkeit der Absorption von der Natur der Anionen gibt sich in Tafel I durch die optische Identität der Kotarninchlorid- und Kotarninjodid-Lösungen zu erkennen. Aus ihr folgt drittens: Die Absorption stark absorbierender (farbiger) Salzlösungen wird nicht merklich beeinflußt bezw. verstärkt durch die bei sehr schwach absorbierenden Jodiden nachgewiesene Eigenabsorption des Jods; letztere wird vielmehr durch die weit stärkere Absorption des Kations verdeckt und kann vernachlässigt werden. Viertens ist noch nach Tafel I die Unabhängigkeit der Absorption von der Temperatur und fünftens ihre Unabhängigkeit von der Konzentration, also die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes, hervorzuheben. In kurzer Zusammenfassung: Die Absorption farbiger Ammoniumsalzlösungen ist praktisch identisch für undissoziierte Salze mit allen farblosen Anionen, sowie für die Ionen und die Solvate der betreffenden Salze; sie ist ferner praktisch unabhängig von der Temperatur, Assoziation und Konzentration, oder kürzer: *Die Absorption farbiger Ammoniumsalze ist ausschließlich eine Eigenschaft der farbigen Ammoniumionen Diese organischen Chromophore sind bei Ausschluß che-*

mischer Veränderungen optisch ebenso konstant, wie die Chromophore anorganischer farbiger Anionen und Kationen zufolge meiner Untersuchungen über die Chromate, Permanganate, Kupfertetramminsalze u. a. m.

Optische Variabilität der polychromen Salzlösungen und ihre Konsequenzen.

Das optische Gegenstück, nämlich sehr große optische Veränderlichkeit der Absorption unter denselben Bedingungen, zeigt sich nun bei den Lösungen aller hier behandelten Salze, und zwar noch deutlicher als bei den Acridoniumsalzen bei Chinolin- und Isochinolinsalzen, am schärfsten aber bei den Alkylpyridoniumsalzen, obgleich deren farbige Formen nur ausnahmsweise im festen Zustande zu isolieren sind. Am anschaulichsten gestalten sich diese Veränderungen bei den verschiedenen Lösungen des Pyridinmethyljodids, das im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur farblos ist, bei höherer Temperatur aber in einer labilen gelben Form besteht.

Erstens ist hier die Veränderlichkeit der Absorption mit der Natur der Lösungsmittel enorm stark. Wie Tafel II zeigt, absorbiert die farblose wäßrige Lösung fast so schwach wie Pyridinmethylchlorid; die gelbe Chloroformlösung absorbiert dagegen um mehr als 1000 Schwingungszahlen weiter nach Rot und außerdem noch, durch Auftreten eines neuen Bandes, sehr viel ausgesprochener selektiv. Erstere enthält also fast nur das farblose, letztere fast nur das sehr labile gelbe Jodid, das hiernach in Chloroformlösung zur stabilen Form wird. Äthyl- und Amylalkohollösungen enthalten Gleichgewichte beider: und zwar ist, entsprechend der Lage der Kurven, im Amylalkohol die Konzentration des gelben Salzes größer als im Äthylalkohol.

Zweitens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Natur der Anionen bei den Alkylpyridoniumhaloiden in denselben Medien sehr beträchtlich. Denn nach Tafel III absorbiert das Chlorid in Alkohol am schwächsten, das Bromid mittelstark und das Jodid aus stärksten. Dieselbe Reihenfolge gilt auch, obgleich mit geringeren Differenzen, für wäßrige Lösungen. Die Absorption dieser Haloidsalzlösungen steigt also stark vom Chlorid über das Bromid bis zum Jodid.

Drittens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Temperatur überall merklich; stark ist sie beim Jodid in Amylalkohol nach Tafel IV, schwächer beim Chlorid in Äthylalkohol und, am schwächsten beim Chlorid in Wasser nach Tafel V — überall aber im Sinne des Steigens der Absorption mit Steigen der Temperatur.

Viertens ist die Veränderlichkeit der Absorption mit der Konzentration in demselben Lösungsmittel, also die Ungiltigkeit von Beers Gesetz, namentlich in konzentrierteren Lösungen sehr häufig nachzuweisen, wie die Tafeln II—V durch Einzeichnung der Verdünnungen an den oberen Enden der Absorptionskurven erkennen lassen. Nur für Chloroformlösungen sind diese Abweichungen teils nicht bestimmt, teils nicht eingezeichnet worden, weil die Untersuchung genügend konzentrierter Chloroformlösungen meist wegen zu geringer Löslichkeit der Salze nicht möglich war.

Die Abweichungen von Beers Gesetz sind in demselben Medium (Wasser) wieder bei den Jodidlösungen nach Tafel II am größten, bei den Chloridlösungen nach Tafel V am geringsten, und bei den Bromidlösungen nach Tafel III im Vergleich mit Chloridlösungen in Alkohol mittelstark. Sie sind auch bei ein und demselben Salz in verschiedenen Medien (Wasser, Äthylalkohol, Amylalkohol) nach den Tafeln II—V nachgewiesen worden. Überall nimmt die Absorption, auf gleich viele Salzmoleküle bezogen, mit steigender Verdünnung ab, um sich einem Grenzwerte zu nähern, der je nach der Natur der Medien und der Salze in etwa $\frac{n}{100}$- — $\frac{n}{1000}$-Lösungen praktisch erreicht wird, da für stärkere Verdünnungen Beers Gesetz giltig wird.

Das Resultat dieser Beobachtungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die starke optische Veränderlichkeit der Lösungen polychromer Salze durch die Natur der Lösungsmittel und der Anionen, sowie durch Temperatur und Konzentration ist an sich und auch speziell wegen der optischen Konstanz der nahe verwandten farbigen Kotarninsalzlösungen eine optische Anomalie, welche nur chemisch erklärt werden kann, und zwar wegen des Ausschlusses von Polymerie und Assoziation nur durch Isomerie. Die Lösungen von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinsalzen enthalten also infolge ihrer optischen Veränderlichkeit als chemisch veränderliche Chromophore isomere Ammoniumionen von verschiedener Lichtabsorption; oder mit anderen Worten: Diese Lösungen enthalten chromoisomere Ammoniumsalze.

Ferner folgt aus den obigen und den am Schluß mitgeteilten speziellen optischen Untersuchungen:

In den Lösungen der Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze sind nur in gewissen (später anzugebenden) Grenzfällen einheitliche Chromoisomere, in der Regel aber Lösungsgleichgewichte vorhanden, deren Verschiebung sich optisch durch

die Veränderungen der Absorption ermitteln läßt, und stets das folgende Resultat ergeben hat:

Die Lösungsgleichgewichte chromoisomerer Ammoniumhaloide werden durch Zunahme der assoziierenden (oder besser durch Abnahme der dissoziierenden) Wirkung der Lösungsmittel, durch Zunahme der Atomgewichte der Halogene, sowie durch Zunahme der Temperatur und der Konzentration zugunsten der stärker farbigen chromoisomeren Salze, und durch die entgegengesetzten Bedingungen natürlich umgekehrt zugunsten der schwächer farbigen Isomeren, verschoben.

Spezielles über die Ungültigkeit von Beers Gesetz.

Daß die Veränderung der Absorption mit der Konzentration, also die Ungültigkeit von Beers Gesetz, durch chemische Veränderungen der gelösten Stoffe bedingt wird, kann nach den vorliegenden und meinen früheren Untersuchungen (z. B. an Chromaten, Kupfersalzen, Permanganaten usw.) nicht zweifelhaft sein. Für den vorliegenden Fall kann die Ungültigkeit von Beers Gesetz nur bedeuten, daß in den betreffenden Lösungen Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden sind, die sich mit der Konzentration verschieben, wie natürlich umgekehrt aus seiner Gültigkeit für bestimmte Lösungen (z. B. für Pyridinmethyljodid in den farblosen, verdünnten, wäßrigen Lösungen einerseits und in den gelben Chloroformlösungen andererseits) praktisch das Vorhandensein eines einzigen Chromoisomeren (des farbigen Jodids in der Chloroformlösung) erwiesen wird.

Hierbei muß jedoch auf eine merkwürdige Tatsache aufmerksam gemacht werden. Die Ungültigkeit von Beers Gesetz ist für die Lösungen dieser chromoisomeren Salze ohne Zusatzhypothese nicht mit dem Massenwirkungsgesetz vereinbar: denn da Hydrolyse (wie bei Monochromatlösungen) und andere chemische Veränderungen (wie bei Dichromatlösungen durch Bildung von Trichromaten) bei diesen Salzen der stärksten Säuren mit alkaliähnlichen Basen ausgeschlossen sind, so sollte die Absorption eigentlich proportional der Konzentration der Lösungen abnehmen. Dennoch ist es eine auch für verschiedene andere Fälle von mir nachgewiesene Tatsache, daß auch unzweifelhafte Isomerie-Gleichgewichte vom colorimetrischen Verdünnungsgesetz abweichen können, wenn auch bestimmte Erklärungen für diese Tatsache noch nicht gegeben werden können [1]).

[1]) Während des Druckes dieser Arbeit ist das colorimetrische Verdünnungsgesetz auch von Jean Piccard in Liebigs Annalen (**381**, 347) behandelt und sind Abweichungen von demselben stets als Nachweise von Polymeriegleichgewichten gedeutet worden. Daß es sich hierbei aber auch um Isomerie-Gleichgewichte handeln kann, wird in derselben Zeitschrift ausführlicher gezeigt werden.

Isomerie der festen polychromen Salze.

Da die Lösungen eines Salzes (z. B. von Methylphenylacridoniumsulfit) in verschiedenen Lösungsmitteln polychrom sind, und dasselbe Salz im festen Zustande, also ohne Lösungsmittel, auch polychrom sein kann, so bedeutet dies zunächst die Unabhängigkeit der Polychromie vom Lösungsmittel und vom Aggregatzustand. Und da die Polychromie in Lösungen auf Isomerie zurückgeführt worden ist, so ist die Polychromie im festen Zustand schon danach nicht auf Assoziation oder gar auf Polymorphie, sondern ebenfalls auf Isomerie zurückzuführen. Dasselbe folgt aus den genetischen Beziehungen zwischen polychromen Salzlösungen und festen Salzen und zwar in erster Linie aus der Identität der Farbe vieler Salzlösungen mit der von »Solvaten« des festen Salzes. So scheiden sich aus den polychromen Lösungen eines Salzes in verschiedenen Medien bisweilen Hydrate, Alkoholate, Chloroformate usw. ab, die primär die Farbe der Lösung besitzen.

Beispiele:

Phenylacridoniumhydrosulfat,
fest gelb, rot, grün —> gelbe H_2O-Lösung —> gelbes Hydrat.

Phenylacridoniumjodid,
fest braungelb —> rote $CHCl_3$-Lösung —> rote $CHCl_3$-Verbindung.

Methylphenylacridoniumchlorid,
fest gelb —> braune H_2O-Lösung —> braunes Hydrat.

Danach wirkt also die Addition von Lösungsmitteln im festen Zustand genau so wie im gelösten Zustand; auch für die festen Salze ist also anzunehmen, daß ihre Farbveränderungen beim Übergang in Solvate ebenfalls Isomerisationen bedeuten, die durch die verschiedene Stabilität der Chromoisomeren gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln hervorgerufen werden. So ist rotes Phenylacridoniumjodid unbekannt, wird aber in der roten Chloroformlösung erzeugt und daraus als feste rote Chloroformverbindung isoliert. Das angelagerte Lösungsmittel ist also geradezu der Schutzstoff für das frei nicht existenzfähige rote Chromoisomere, mit dessen Verlust auch das ursprüngliche braungelbe Chromoisomere zurückgebildet wird.

In anderen Fällen tritt eine Farbenveränderung auch dann ein, wenn der Einfluß des Lösungsmittels sich auf die Rolle eines Katalysators reduziert.

Beispiel:

Methylphenylacridoniumchlorid:

gelbes stabiles Salz ⇄ in fast allen Medien gelb,
↑ ↘
grünes labiles Salz ← in Chloroform grün.

Das nur aus der grünen Chloroformlösung erhältliche grüne Salz bildet also keine isolierbare Chloroformverbindung und ist so labil, daß es sich nur in einer Atmosphäre von Chloroform hält, aber ohnedem äußerst leicht in das gelbe Salz übergeht. Auch hier wird also die grüne Lösung mindestens überwiegend das grüne Salz in Form einer sehr lockeren Chloroformverbindung enthalten und deshalb primär grünes Salz ausscheiden.

Aber nicht nur die Natur der Lösungsmittel, sondern fast noch mehr die Stabilitätsverhältnisse der festen polychromen Salze spielen bei ihrer Abscheidung aus polychromen Lösungen eine wichtige Rolle. Man kann hier zweckmäßig drei Fälle unterscheiden.

Erstens: Sämtliche polychromen Formen eines Salzes sind relativ stabil — oder, was auf dasselbe herauskommt: ihre Umwandlungsgeschwindigkeiten sind sehr gering. Alsdann werden aus den verschiedenfarbigen Lösungen primär auch die verschiedenfarbigen festen Salze herauskommen. Dieser einfachste Fall muß aber zugleich der seltenste sein; so hat er sich aus bisher nur an den folgenden Salzen annähernd realisieren lassen.

Phenylacridoniumhydrosulfate.

Feste Salze		konzentrierte Lösungen		Auskrystallisierend	
gelb		gelb in H_2O	→	gelbes Salz (zuerst als Hydrat),	
grün	→		→	grünes Salz	nebeneinander
rot		rot in C_2H_6O	→	rotes Salz	

Eine Abweichung zeigt sich also hier bereits darin, daß die rote alkoholische Lösung auch grünes Salz ergibt; wahrscheinlich weil sie doch ein Lösungsgleichgewicht von Chromoisomeren darstellt, in dem nur die rote Form gegenüber der grünen sehr stark überwiegt[1]).

Zweitens: Wenn, was natürlich viel häufiger ist, die verschiedenen polychromen Formen eines Salzes in festem Zustand von sehr verschiedener Stabilität sind, aber nicht zu große Umlagerungsgeschwindigkeit besitzen, so lassen sich aus den polychromen Lösungen in verschiedenen Medien feste Salze von der Farbe der betreffenden Lösung wenigstens bisweilen durch plötzlichen Übergang vom gelösten in den festen Zustand, also durch rasches Ausfällen oder Ausfrieren, erhalten und zwar auch dann, wenn die betreffende Form, die in der Lösung durch Verbindung mit dem Lösungsmittel natürlich als stabile Form vorhanden war, im festen Zustande instabil ist. Nur verwan-

---

[1]) Übrigens gibt das nur als gelbes Salz bekannte saure Sulfat des Methylphenylacridoniums auch eine gelbe alkoholische Lösung und bestätigt dadurch, daß das analoge gelbe Salz des Phenylacridoniums in seiner grünen Alkohollösung weitgehend zu grünem Salz isomerisiert worden ist.

delt sich alsdann das primär ausgeschiedene Salz meist sehr rasch in eine andersfarbige Form von größerer Stabilität.

Beispiel: Methylphenylacridoniumsulfite.

(in fester Form polychrom als gelbes, grünes, rotes und braunes Salz)

Gelbe Lösungen		Braune Lösungen	
verd. in $C_6H_5NO_2$ durch Äther	verd. in Eisessig durch Ausfrieren	konz. in $C_6H_5NO_2$ durch Äther	konz in Eisessig durch Ausfrieren
↓	↓	↓	↓

gelbes labiles Salz —rasch→ grünes stabiles Salz —langsam→ braunes stabiles Salz.

Drittens: Wenn von den polychromen Formen eines festen Salzes nur einige oder nur eine einzige stabil bezw. bekannt sind, so wird sich infolge der Instabilität oder der praktisch unendlich großen Umwandlungsgeschwindigkeit der anderen Formen auch aus verschiedenen polychromen Lösungen stets nur diese eine monochrome Form isolieren lassen. Da dieser Fall leider am häufigsten ist (wie die eingangs gegebenen Tabellen der festen polychromen Salze zeigen), so ist es ganz erklärlich, daß ohne besondere Kautelen aus polychromen Lösungen in der Regel nur ein oder höchstens zwei feste Salze auskrystallisieren. Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß in allen Fällen Löslichkeitsverhältnisse bei der Ausscheidung der festen Salze aus den Lösungsgleichgewichten von Chromoisomeren eine wesentliche Rolle spielen können; so wird z. B. ein bestimmtes Salz selbst dann, wenn es in einer Lösung in viel größerer Konzentration als seine Chromoisomeren vorhanden ist, doch bei erheblich größerer Löslichkeit nicht bezw. nicht allein auskrystallisieren, sondern sich mit den schwerer löslichen Chromoisomeren abscheiden.

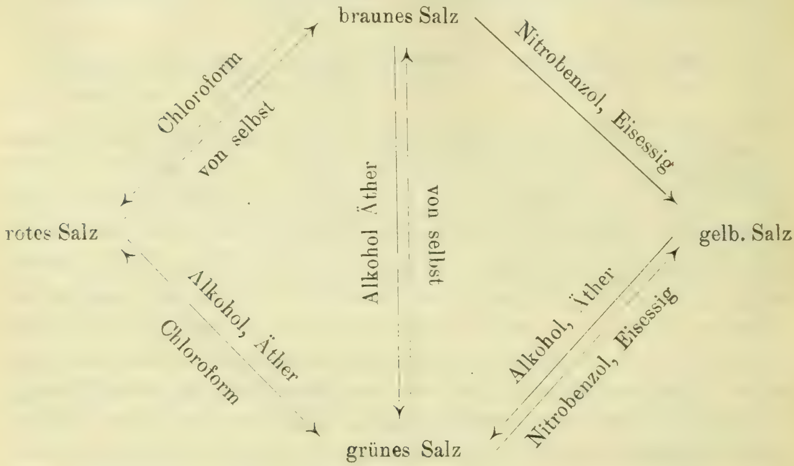
Alle diese Phänomene berechtigen also in Kombination mit den für die Lösungen nachgewiesenen Isomerie-Gleichgewichten zu dem Schluß: Auch die Polychromie der festen Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze beruht auf der Existenz von Chromoisomeren, da die für die Lösungen nachgewiesene Polychromie auch ohne Lösungsmittel im festen Zustande primär erhalten bleibt, und die Ausnahmen hiervon durch spontane Umlagerungen zu erklären sind. Wir kommen damit schließlich zu den

Chromotropien (Farbveränderungen) der festen Salze.

Dieselben sind nach dem Vorangehenden natürlich auch chemischen Ursprungs: sie sind wahre intramolekulare Umlagerungen der unter den herrschenden Bedingungen instabilen Chromoisomeren in stabilere Isomeren. Derartige Chromotropien erfolgen im starren Zustand bis-

weilen anscheinend spontan, häufiger durch Berührung mit Spuren katalytisch wirkender Medien, namentlich mit Dämpfen von solchen Lösungsmitteln, durch welche die chromotropen Chromoisomeren mit gleicher Farbveränderung, also mit gleicher Isomerisation, gelöst werden. Beispiel:

Chromotropie der Methyl-phenyl-acridoniumsulfite.



Chromotropie in Lösung kann natürlich nur sehr selten auftreten, weil die Chromotropie durch Lösungsmittel, d. i. die Isomerisation durch das betreffende Medium, in der Regel spontan schon während des Lösungsvorganges erfolgt. Dennoch hat sich in einem, freilich auch nur in einem einzigen Falle beobachten lassen, daß sich eine primär erzeugte Lösung von derselben Farbe wie das feste Salz, in eine andersfarbige Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit verwandelt, und sich aus dieser das zweite Chromoisomere abscheidet[1]). Dieser Fall betrifft die grüne Chloroformlösung des

[1]) Daß ich die von Decker beobachtete Farbaufhellung alkoholischer Lösungen von Nitrochinolin-methyljodid durch Wasser auch für ein Zeitphänomen gehalten habe, ist vom Autor im J. pr. [2] **79**, 342 [1909] berichtigt worden. Dieses Mißverständnis wird aber begreiflich durch den eigentümlich stilisierten Satz Deckers (B. **37**, 2939 [1904]), den ich, um ihn kurz verständlich zu machen, etwas verändert zitieren muß: »Bringt man in die konzentrierte alkoholische Lösung des Salzes Wasser, so sieht man die Farbe verblassen und verschwinden« — eine Fassung, die wohl jeder Leser nur auf eine mit dem Auge verfolgbare, also auf eine Zeit-Reaktion beziehen wird. Ob es danach von Hrn. Decker angebracht gewesen ist, mich gleichzeitig (l. c. S. 346) stilistisch zu belehren, kann unerörtert bleiben.

grünen Methylphenylacridoniumsulfits, die nur bei 0° etwas länger haltbar ist, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch das in Chloroform nur spurenweise lösliche rote Sulfit abscheidet und hierbei schließlich gelb wird. Da auch das feste rote Salz eine gelbe Chloroformlösung gibt, so ist ihre gelbe Farbe nur eine Folge der durch die Schwerlöslichkeit bedingten großen Verdünnung.

Zahl der Chromoisomeren.

Wie sich die polychromen Lösungen im allgemeinen als Lösungsgleichgewichte von Chromoisomeren erwiesen haben, so werden natürlich auch die verschiedenfarbigen festen Salze im allgemeinen feste Lösungen und nur in speziellen Grenzfällen einheitliche Formen darstellen.

a) Zahl der chromoisomeren Acridoniumsalze.

Als homogene Chromoisomere haben sich mit ziemlicher Sicherheit die gelben, grünen und roten Salze erwiesen; alle übrigen, also die orangen, grüngelben, braungelben, grünbraunen und dunkelbraunen Formen sind danach feste Lösungen oder Mischsalze von zwei oder auch allen drei dieser Chromoisomeren. Die drei Chromoisomeren sind vor allem bei den sauren Phenylacridoniumsulfaten realisiert; denn gerade diese Salze treten in scharf gesonderten, gelben, grünen und roten Formen auf und dokumentieren sogar ihre Unfähigkeit, aus alkoholischer Lösung als Mischsalze auszukrystallisieren, dadurch, daß aus diesem Medium das rote und grüne Salz meist nicht nur neben einander, sondern in scharf begrenzten Krystall-Verwachsungen ausgeschieden wird, und daß beide Salze langsam spontan in das ebenso scharf gesonderte gelbe Salz übergehen, ohne daß z. B. aus der roten Form vorher ein oranges Mischsalz entsteht. Die Einheitlichkeit dieser drei Sulfate, deren jedes also eine konstante (nicht nüancierte) Farbe besitzt, erscheint noch charakteristischer durch den Vergleich mit gewissen anderen Salzen, die sich im Gegensatz zu den Sulfaten unter gleichen Bedingungen mit variabler Farbe ausscheiden und bisweilen fast kontinuierliche Übergänge zwischen zwei Farben aufweisen. Derartige Salze sind also sicher Mischsalze oder feste Lösungen bezw. Lösungsgleichgewichte von verschiedenen Chromoisomeren. So erscheint z. B. das Methylphenylacridoniumchlorid aus Wasser nicht nur als gelbbraunes, sondern bisweilen auch als grünes Monohydrat; so krystallisiert das Phenylacridoniumnitrat unter anscheinend gleichen Bedingungen in bald heller, bald dunkler orangen Nadeln und das entsprechende Perchlorat aus verdünntem Alkohol bald braungrün, bald gelbgrün

und manchmal sogar so rein gelb, wie das konstant gelbe Perchlorat des Methylphenylacridoniums.

Zusammensetzung der Mischsalze und der Lösungsgleichgewichte. Auf welche Weise Mischsalze als feste Lösungsgleichgewichte auf bestimmte Chromoisomere als auf ihre Komponenten zurückgeführt werden können, läßt sich am besten an den polychromen Methylphenylacridoniumsulfiten zeigen. Von diesen kann nicht nur ein gelbes, rotes und grünes Salz, sondern auch ein dunkelbraunes Salz erhalten werden, so z. B. aus der ätherischen Lösung von Methylphenylacridol durch Schwefeldioxyd. Letzteres gibt sich nun als Mischsalz von rotem und grünem Sulfit dadurch zu erkennen, daß sowohl das aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällte, rein grüne Salz als auch das aus der Chloroformlösung des letzteren spontan sich ausscheidende, rein rote Salz beim Aufbewahren langsam von selbst in das braune Salz übergeht. Dies erkennt man am deutlichsten dadurch, daß sowohl der anfangs rein grüne Strich der grünen Krystalle als auch der anfangs rein rote Strich der roten Krystalle schließlich denselben braunen Ton annimmt, der sich auch durch Zusammenreiben von beliebigen grünen und roten Salzen erzeugen läßt. Danach sind also die dunkelbraunen Salze Mischsalze von grünen und roten Salzen. Wie leicht übrigens dieses feste Isomerie-Gleichgewicht einseitig zu verschieben ist, zeigt sich dadurch, daß das braune Mischsalz schon durch Berührung mit Äther in das ätherstabile grüne Salz und durch Berührung mit Chloroform in das chloroformstabile rote Salz umgewandelt wird.

Die orangen Salze, z. B. Phenylacridoniumnitrat, und die dunkelgelben Salze, z. B. Phenylacridoniumbromid, sind natürlich Mischsalze von gelben und roten Formen, und die grüngelben bis hellgrünen Salze, z. B. das Hydrat des Methylphenylacridoniumchlorids sowie des Phenylacridoniumperchlorats, Mischsalze von gelben und grünen Formen. Die Zusammensetzung der Mischsalze aus zwei oder auch allen drei einfachen Salzen läßt sich auch durch Herstellung ihrer Mischfarbe in Lösung, d. i. durch Vermischen gelber, roter und grüner Lösungen, genügend ermitteln, die natürlich aus verschiedenen Salzen mit gleichem Kation in demselben Medium hergestellt werden müssen. Hierfür eignen sich z. B.:

die gelbe Chloroformlösung von Methylphenylacridonium-chlorid,
» grüne » » » -sulfit,
» rote » » » -jodid,

wozu allerdings zu bemerken ist, daß die Chloridlösung verdünnt sein muß, da sie konzentriert grüngelb ist, und daß nur die frisch berei-

tete Sulfitlösung verwendet werden darf, da sie sich ziemlich rasch durch Uebergang in das kaum lösliche rote Salz verändert. So ist eine Mischung der roten Jodidlösung und der grünen Sulfitlösung braun — wodurch bestätigt wird, daß das dunkelbraune Sulfit ein Mischsalz aus rotem und grünem Sulfit ist. Ferner erwiesen sich danach die gelbbraunen Salze als »dreifache« Mischsalze; denn deren Farbe ließ sich erzeugen durch Vermischen der konzentrierten grüngelben Chloroformlösung des Methylphenylacridoniumchlorids mit geringen Mengen der roten Lösung des Jodids; da nun die grüngelbe Lösung grünes und gelbes Chlorid enthält, sind die braungelben Salze Mischsalze von grünen und gelben mit wenig roten Chromoisomeren. Ferner, da die alkoholische Lösung und das Hydrat des Chlorids, sowie das wasserfreie Bromid gelbbraun sind, so stellen dieselben flüssige bezw. feste Lösungen von rotem Chlorid bezw. Bromid in einem Gemisch von gelbem und grünem Salz dar. Damit ist auch die Existenz der frei nicht isolierbaren roten Form des Chlorids wenigstens indirekt nachgewiesen; und der dunkler braune Farbenton des Bromids und seiner wäßrigen und alkoholischen Lösungen zeigt also an, daß in diesen Gleichgewichten die Konzentration der roten Form noch etwas größer ist als beim Chlorid. Aber selbst die rein roten Jodidlösungen enthalten nicht ausschließlich die rote Form, sondern ebenfalls ein Isomeriegleichgewicht, das nur sehr weit zugunsten der roten Form verschoben ist; dies ist auch hier durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz, d. i. durch die Veränderlichkeit der molekularen Absorption mit der Verdünnung nachgewiesen worden. Da nun Beers Gesetz überhaupt nur für sehr verdünnte Lösungen dieser Salze gilt, so sind im Prinzip alle Acridoniumsalze im gelösten und wohl auch im festen Zustande als Isomerie-Gleichgewichte der gelben, grünen und roten Salze aufzufassen, die nur in gewissen Grenzfällen fast vollständig auf die Seite einer dieser drei Chromoisomeren verschoben sind.

b) Die Zahl der chromoisomeren Chinolin-, Isochinolin- und Pyridinsalze

ist mit Sicherheit noch nicht zu bestimmen, weil diese Isomeren viel labiler als die der Acridinreihe sind und nur ausnahmsweise im festen Zustand erhalten werden können. Bisher sind nur zwei (also nicht drei) Chromoisomere zu unterscheiden; erstens schwächer absorbierende, in der Chinolinreihe fast farblose, in der Pyridinreihe ganz farblose Salze; zweitens stärker absorbierende, in der Chinolinreihe dunkelgelbe bis orangerote, in der Pyridinreihe gelbe Salze. In festem

Zustande sind die schwächer absorbierenden Formen so viel häufiger, daß die stärker absorbierenden geradezu als abnorm erscheinen. So sind von einfachen, nicht alkylierten Salzen die einzigen Vertreter der farbigen Reihe das längst bekannte Jodid und das von mir kürzlich beschriebene Chinolinsulfit[1]). Etwas häufiger tritt die stärker absorbierende Reihe bei den quaternären Salzen und namentlich den Jodmethylaten auf. Hier bestehen auch bisweilen zwei gesonderte feste Chromoisomere. Relativ beständig sind die von Decker entdeckten gelben bezw. orangeroten Formen von Jodmethylaten einiger Chinolin- und Cinchonincarbonsäureester[2]). Bei den meisten anderen Jodmethylaten, z. B. beim Methylpyridoniumjodid, ist die Chromoisomerie nur vorübergehend zu fixieren: Diese in der Pyridinreihe gewöhnlich farblosen Salze werden beim Schmelzen nach Claus und Decker bekanntlich gelb und bleiben dann auch beim Erstarren, aber nur kurze Zeit, gelb und sind alsdann in die sehr labilen Chromoisomeren verwandelt. Daß es sich auch hier tatsächlich um Isomerie handelt, wird durch den oben bereits gelieferten Nachweis von Lösungsgleichgewichten in den verschiedenfarbigen Lösungen dieses Jodids und vor allem dadurch dargetan, daß die Chloroformlösung intensiv gelb ist und ein neues Band aufweist, also ganz anders absorbiert als das Jodid in anderen Medien. Diese Chloroformlösung enthält also tatsächlich das gelbe labile Jodid, oder mit anderen Worten: auch das farblose Jodid wird durch Chloroform in das chloroformstabile gelbe Chromoisomere verwandelt. Diese Beobachtungen ermöglichten auch den Nachweis der gelben Salzreihe bei einfachen Pyridoniumsalzen. Wie zu erwarten, tritt sie nur beim Pyridoniumjodid in Chloroformlösung, da aber sehr deutlich, auf. Denn das farblose, feste jodwasserstoffsaure Salz gibt eine gelbe Chloroformlösung, die optisch der des Jodmethyls sehr ähnlich ist, also den in freiem Zustande unbekannten, bisher einzigen Repräsentanten der farbigen einfachen Pyridoniumsalze wenigstens in Lösung enthält.

Chromoisomerie bei Kotarnin- und Neokotarninsalzen.

Von diesen beiden einander stellungsisomeren cyclischen Ammoniumsalzen, die entsprechend der Strukturformel

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H(OCH_3)<^{CH=N-CH_3.X}_{CH_2-CH_2}$$

eine Kohlen-Stickstoff-Doppelbindung an Stelle des ebenfalls ungesättigten Pyridinrings enthalten, ist Chromoisomerie am deutlichsten ausgeprägt bei den Neokotarninsalzen. Denn die von A. Salvay[3])

[1]) B. **42**, 80 [1909]. [2]) J. pr. [2] **79**, 342 [1909].

[3]) Soc. **97**, 1208 [1910].

in Form eines gelben und roten Chlorids isolierten Modifikationen verhalten sich im Prinzip wie die polychromen Acridoniumsalze und sind daher auch als Chromoisomere aufzufassen.

Bei den längst bekannten Kotarninsalzen liegen die Verhältnisse besonders eigenartig. Im festen Zustand sind die meisten Salze mit farblosen Anionen, mit Ausnahme des deutlich gelben Jodids, nur ganz schwach gelbstichig; dagegen sind alle Kotarninsalzlösungen in allen Medien sehr intensiv gelb, aber, wie oben bereits hervorgehoben, unter einander optisch identisch. Dies kann nur so erklärt werden: Auch die Kotarninsalze bestehen in zwei Chromoisomeren, aber in fester Form fast nur als die schwach, in allen Lösungen nur als die stark absorbierenden Isomeren, so daß die Lösungsgleichgewichte hier praktisch vollständig zugunsten der letzteren verschoben sind.

Deutung und Formulierung der chromoisomeren Ammoniumsalze.

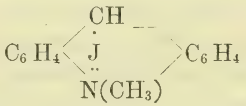
Hierbei muß zunächst gegenüber Gomberg[1]) betont werden, daß alle, insbesondere auch die Acridoniumsalze, echte Ammoniumsalze, also keine Carboniumsalze sind. Denn Gombergs Behauptung (l. c.), mein »Einwurf gegen die Chinocarbonium-Konstitution des Methylphenylacridolchlorids sei völlig entkräftet worden« durch Kehrmanns an sich sehr bemerkenswerten Nachweis von der Existenz eines normal dissoziierenden Oxoniumsalzes und sogar der entsprechenden Oxoniumbase zeigt nur, daß Gomberg die wesentlichste Tatsache, trotzdem ich sie ihm gegenüber nochmals hervorgehoben habe[2]), gar nicht erfaßt hat. Acridinsalze können deshalb nur echte Ammoniumsalze sein, weil ihnen elektrisch[3]) und auch optisch[4]) die echten Acridoniumbasen entsprechen, während die indifferenten, farblosen, isomeren Pseudobasen, die Acridole, nach dem Gombergschen Carboniumtypus gebaut sind. Oder mit anderen Worten: Nicht die Leitfähigkeitsphänomene an sich, sondern die Existenz einer farbigen, alkaliähnlich leitenden, echten Ammoniumbase und einer farblosen, nicht leitenden Pseudobase ist mit Gombergs Auffassung der farbigen Acridoniumsalze als Carboniumsalze

[1]) A. **376**, 213. [2]) B. **43**, 340 [1910]. [3]) B. **32**, 575 [1899].
[4]) Vergl. Dobbie, Soc. **87**, 269 [1905].
[5]) Zu der kürzlich erschienenen Arbeit von Adolf Kauffmann und Paul Strübin (B. **44**, 680 [1911]) »Zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen« und der soeben publizierten Arbeit von W. König (J. pr. [2] **83**, 406) sei nur bemerkt, daß allerdings die Natur der Pseudobasen der Chinolinreihe bisher noch unsicher war, daß aber die grundlegenden Untersuchungen in der Acridinreihe vorgenommen worden sind und die Natur dieser Pseudobasen, der Acridole, eindeutig ermittelt worden war.

unvereinbar. Denn nach Gomberg wären erstens die echten Acridoniumsalze und die Acridole analog konstituiert, also die notorischen Pseudobasen die echten Acridoniumbasen, und zweitens wäre die Existenz der zwei Basen (der farblosen Carbinolbasen und der farbigen Ammoniumbasen) überhaupt nicht zu erklären, da Gombergs Carboniumformel tatsächlich die der Acridole ist, also nicht gleichzeitig auch für die echten Ammoniumbasen gelten kann.

Also Ursache der Chromoisomerie wäre natürlich zuerst die Möglichkeit von Strukturisomerie zu diskutieren; um so mehr, als dies von Tinkler und Decker bereits geschehen ist.

Allein Tinklers Strukturformeln der angeblich trimolekularen Jodide[1]) sind nach meinem Nachweis, daß es sich bei diesen Salzen nur um Assoziationen handelt, ebensowenig aufrecht zu erhalten wie die Strukturformeln von H. Decker[2]), der die Acridoniumjodide ebenfalls mit dreiwertigem Jod zu formulieren vorschlägt (1) und für Methylpyridoniumjodid eine Tautomerie im Sinne der Formeln (2) annimmt:

(1) 

(2) $C_5H_5N{<}^{CH_3}_{J} \rightleftharpoons C_5H_5N{:}J.CH_3$.

Denn erstens enthalten die Jodide, wie ich nachgewiesen habe, nicht dreiwertiges Jod, und zweitens ist die Farbverschiedenheit gar nicht eine spezielle Eigentümlichkeit der Jodide, sondern auch solcher Sauerstoffsalze, deren Anionen niemals dreiwertig fungieren. Außerdem ist die Deckersche Auffassung und speziell die von ihm angenommene Tautomerie mit der bekannten Festigkeit der Bindung von Alkylen unvereinbar.

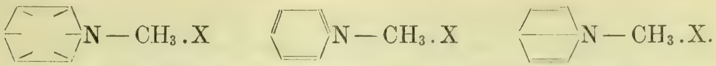
Ausgeschlossen ist auch nach den obigen Darlegungen über Carbonium- und Acridoniumsalze für die farbigen Pyridoniumsalze die Carboniumstrukturformel . Dieselbe wird außerdem dadurch eliminiert, daß die Neokotarninsalze gar keinen Pyridinring, sondern statt dessen nur eine Doppelbindung, d. i. den Komplex $(HC{=}N{-}CH_3)X$ enthalten, so daß deren stärker farbige Formen als Chromophor den gesättigten Komplex $H{-}C(X){-}N{-}CH_3$ enthalten müßten — was natürlich unmöglich ist.

Die Chromoisomerie der Ammoniumsalze durch Stereoisomerie zu erklären, also z. B. auf ein aus der Ringebene heraustretendes Stickstoffatom zurückzuführen, ist deshalb ganz unwahrscheinlich, weil

[1]) Soc. **95**, 921 [1909]. [2]) J. pr. [2] **79**, 339—351 [1909].

solche Stereoisomere sich optisch sehr wenig unterscheiden würden, und weil meine erste Deutung der chromoisomeren Nitrophenolsalze als Stereoisomerer sogar zugunsten ihrer Auffassung als valenzisomere Salze aufgegeben werden mußte.

Eine weitere Möglichkeit ist die Annahme von Allodesmie — also von Bindungsänderung der Pyridin-, Chinolin- und Acridinringe, etwa im Sinne der folgenden drei Symbole für die Salze des Methylpyridoniums:



Doch ist gegen diese Auffassung geltend zu machen, daß danach nur der Pyridinring variochrom erscheint, und daß daher auch freies Pyridin, Chinolin und Acridin in Chromoisomeren existieren sollten. Doch wird auch die Allodesmie als Ursache der Chromoisomerie durch die Existenz chromoisomerer (gelber und roter) Neokotarninsalze ausgeschlossen, da in ihnen gar kein Stickstoffring vorhanden ist, der Allodesmie aufweisen könnte.

Schließlich ist eine von W. Ostwald[1]) für wahrscheinlich erachtete Möglichkeit, diese und überhaupt alle Chromoisomere kolloidchemisch zu erklären, für jeden ausgeschlossen, der sich mit diesen polychromen Formen experimentell beschäftigt hat und deren Gesamtverhalten, z. B. die Chromotropie fester krystallisierter Salze und das optische Verhalten der polychromen Lösungen, kritisch berücksichtigt.

Danach ist die letzte Erklärungsmöglichkeit auch die wahrscheinlichste: Die Annahme von Valenzisomerie bei den chromoisomeren Ammoniumsalzen, durch welche bereits die polychromen Violurate, Nitrophenolate usw. erklärt werden konnten. Nach A. Werners Auffassung der Ammoniumsalze ist der Stickstoff mit dem Wasserstoff der angelagerten Säure durch Nebenvalenz verbunden, entsprechend der Bildung des Salmiaks $H_3N + H - Cl \longrightarrow H_3N..H - Cl$. Während nun Ammoniumsalze von symmetrischer Struktur NH_4X und NR_4X nur in einer Form denkbar sind, könnten solche mit verschiedenen an Ammoniumstickstoff gebundenen Gruppen, z. B. schon von dem Typus $(NR_3R')X$ in zwei »Valenzisomeren« existieren; denn von diesen verschiedenen Gruppen könnte sowohl R als auch R′ durch Nebenvalenz mit dem Stickstoffatom und durch Hauptvalenz mit dem Anion verbunden sein, entsprechend den beiden verschiedenen Nebenvalenzformeln:

$$(1)\quad R-\overset{\overset{R}{\cdot}}{\underset{\underset{R}{\cdot}}{N}}\cdots R'-X. \qquad (2)\quad R'-\overset{\overset{R}{\cdot}}{\underset{\underset{R}{\cdot}}{N}}\cdots R-X.$$

---

[1]) Grundriß der Kolloidchemie, S. 1, Anm.

Das für die Isomerieverhältnisse Wesentliche dieser Auffassung läßt sich unabhängig von der die Isomerie erklärenden Nebenvalenztheorie A. Werners folgendermaßen ausdrücken:

Die Ammoniumionen sind nicht symmetrisch konstituiert: eine der vier am Stickstoff gebundenen Gruppen ist in anderer (schwächerer) Bindung vorhanden, als die drei übrigen. In den Ammoniumsalzen ist das Anion an eine bestimmte Gruppe, und zwar an die abweichend fixierte, gebunden. Infolgedessen können Ammoniumionen und Ammoniumsalze, in denen diese vier Gruppen nicht gleich sind, in Isomeren existieren, die in ihrer einfachsten Formulierung

$$(1)\quad R_3N.R'X \qquad\qquad (2)\quad R'R_2N.RX$$

einer vor Jahren von Ladenburg diskutierten Auffassung[1]) entsprechen. Diese valenzisomeren Ammoniumsalze werden einander zwar sehr ähnlich sein, aber doch um so verschiedener werden, je mehr sich die am Stickstoff gebundenen Gruppen von einander unterscheiden. Eine solche erhebliche Verschiedenheit besteht nun gerade für die Salze aus Pyridinbasen, da in ihnen das Anion entweder am Wasserstoff bezw. Methyl oder am ungesättigten Kohlenstoffring (wenn man diesen vorläufig als Ganzes betrachtet) gebunden sein kann. Danach bestehen also (mindestens) zwei valenzisomere Methylpyridoniumsalze entsprechend den einfachsten Formeln

$$(1)\quad C_5H_5N.CH_3X \qquad\qquad (2)\quad X.C_5H_5NCH_3,$$

die auch gemäß diesen Formeln bezeichnet werden können. So sind z. B. die zwei Formen des Jodmethylats, je nachdem das Jod vom Methyl oder vom Kohlenstoff des Ringes gebunden wird, folgendermaßen zu unterscheiden:

(1) Pyridinmethyljodid, $C_5H_5N.CH_3J$ oder $C_3H_5\equiv N\cdots CH_3-J$,
(2) Methylpyridinjodid, $J.C_5H_5NCH_3$ » $J-C_5H_5\overline{\cdots}N-CH_3$.

Diesen beiden valenzisomeren Typen werden also die farblosen und die gelben chromoisomeren Pyridoniumsalze entsprechen.

Für die Chinolin- und Isochinolinsalze wird Ähnliches gelten.

Für die besonders gut untersuchten Acridinsalze besteht auch eine besonders gute Übereinstimmung zwischen der Zahl der von der Theorie vorauszusagenden Valenzisomeren und der wirklich nachgewiesenen Chromoisomeren.

In den Acridoniumionen sind entsprechend der üblichen Strukturformel

$$\begin{array}{c} C.R \\ C_6H_4 < \,|\, > C_6H_4. \\ N \\ \cdot \\ R \end{array}$$

[1]) B. **10**, 561 [1877].

von den vier am Ammoniumstickstoff gebundenen Gruppen drei derselben verschieden; danach sind drei valenzisomere Acridoniumsalze denkbar, da das Anion an drei verschiedene Gruppen fixiert sein kann:

$$
(1)\ \begin{array}{c} C.R \\ C_6H_4 < | > C_6H_4 \\ N \\ \vdots \\ R-X \end{array}
\qquad
(2)\ \begin{array}{c} X \\ \cdot \\ C.R \\ C_6H_4 < \ > C_6H_4 \\ N \\ \cdot \\ R \end{array}
\qquad
(3)\ \begin{array}{c} C.R \\ C_6H_4 < | > C_6H_4 - X. \\ N \\ | \\ R \end{array}
$$

Diesen drei Formeln entsprechen danach die drei Chromoisomeren, also die gelben, grünen und roten Phenylacridonium- und Methylphenylacridoniumsalze.

Bei den Kotarnin- und Neokotarninsalzen spielt das doppelt an Stickstoff gebundene, ungesättigte Kohlenstoffatom die Rolle des ungesättigten Ringes; so könnten sich die beiden Chromoisomeren folgendermaßen darstellen lassen:

$$
CH_2\begin{array}{c} O \\ < > \\ O \end{array} C_6H(OCH_3) \begin{array}{l} \diagup CH = N \cdots CH_3 - X \\ \qquad\quad\ | \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array}
$$

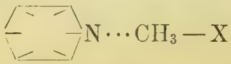
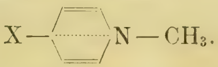
$$
\text{und}\ CH_2\begin{array}{c} O \\ < > \\ O \end{array} C_6H(OCH_3) \begin{array}{l} \diagup X \cdots CH = N - CH_3 \\ \qquad\quad\ | \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} .
$$

Weitere Auflösung dieser Formeln.

Zunächst könnte man die Ionisierbarkeit der am Kohlenstoff gebundenen Anionen durch A. v. Baeyers Zickzackzeichen darstellen: $C_5H_5 \equiv N..CH_3 \leadsto X$ und $X \leadsto C_5H_5 \overset{..}{=} N - CH_3$. Diese Formeln erklären auch im Unterschiede zu A. v. Baeyers früherer Formel des Triphenylcarboniumsulfats, $(C_6H_5)_3C \leadsto SO_4H$, die Ursache der Ionisierbarkeit: durch die Nebenvalenzbindung des Kohlenstoffatoms, das danach seine Affinität auf fünf Gruppen verteilen muß, wird das Anion durch einen besonders geringen Affinitätsbetrag, also besonders locker gebunden. Doch sollen derartige Formeln wegen ihrer Kompliziertheit nur in besonderen Fällen gebraucht werden.

Wichtiger ist die weitere Auflösung der Nebenvalenzformeln in Bezug auf den ungesättigten Ring. Da Nebenvalenzen wie Hauptvalenzen sich zwischen bestimmten Atomen betätigen, so wird auch in den ringförmigen Ammoniumsalzen ein bestimmtes Kohlenstoffatom des Ringes der Träger dieser Bindungen sein. Nimmt man als solches, zwar willkürlich aber doch mit einiger Wahrscheinlichkeit, das dem Stickstoff gegenüberstehende Kohlenstoffatom des Pyridinringes an, so kann man die obigen Formeln der Alkylpyridoniumsalze auf Grund

von Werners Nachweis, daß der Stickstoff drei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz besitzt, noch folgendermaßen auflösen:

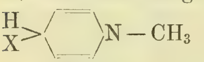
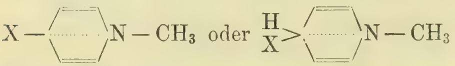
(1)  (2) 

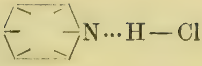
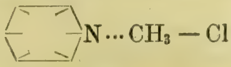
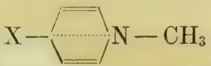
In den Salzen der Formel (1) ist der Pyridinring normal, d. i. benzolähnlich; in der Formel (2), in der das Anion X in der Bindesphäre des Ringes steht, werden sich dagegen auch die ungesättigten Ring-Kohlenstoffatome an der Bindung beteiligen, so daß zur Valenzisomerie noch eine »Allodesmie« hinzutritt und einen chinonähnlichen Zustand des Ringes erzeugt[1]).

Man könnte danach die Salze der Formel (1) als normale oder benzoide Pyridinsalze, die der Formel (2) als abnorme oder chinoide Pyridinsalze bezeichnen. Diese Auffassung wird durch das optische Verhalten der beiden Salzreihen gestützt und ermöglicht geradezu die

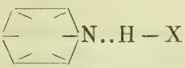
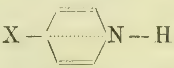
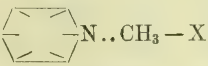
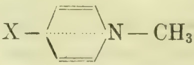
Konstitutionsbestimmung der chromoisomeren Ammoniumsalze.

Für die Alkylpyridoniumsalze ergibt sich unter Berücksichtigung der Absorptionsspektren des freien Pyridins und des Hydrochlorids Folgendes: Nach Tafel VI absorbieren Pyridin und Pyridoniumhydrochlorid fast gleich. Beide sind im Ultraviolett durch eine einfache Kurve mit einem einzigen kleinen Band charakterisiert. Nun ist die Absorption der am schwächsten absorbierenden Methylpyridonium-Salzlösungen, z. B. von $(C_5H_5N.CH_3)Cl$, in Wasser optisch dem Pyridoniumchlorid und vor allem dem freien Pyridin außerordentlich ähnlich. Diese farblosen Salze werden also, wie freies Pyridin, den normalen oder »benzoiden«

[1]) Bemerkt sei noch, daß die obigen Nebenvalenzformeln unter (2) und (3) von Gombergs Strukturformeln der Carboniumsalze mit dem Komplex  prinzipiell verschieden sind, da z. B. die Formel  (s. oben) die eines Ammoniumsalzes ist, in der das Anion zwar vom Kohlenstoff gebunden wird, aber doch gleichzeitig zum Stickstoff in derselben Beziehung steht, wie in den einfachen Ammoniumsalzen, während nach Gombergs Formeln ein an der Salzbildung gar nicht beteiligter Ammoniakstickstoff vorhanden wäre. Andererseits ist anzuerkennen, daß durch Gombergs Carboniumsalzformeln ein richtiger Gedanke ausgedrückt werden soll, der sich freilich mit Hilfe der alten Strukturformeln nicht richtig ausdrücken läßt. Die nächsten Analogen der valenzisomeren Ammoniumsalze sind die von Werner entdeckten valenzisomeren anorganischen Komplexsalze. Vergl. z. B. A. **375**, 6 [1910].

Pyridinring[1]) unverändert enthalten, also den Formeln  und  entsprechen. Den gelben Salzen kommt danach die zweite Nebenvalenzformel  zu, in der nach Obigem der Pyridinring »chinoid« geworden ist. In der Tat zeigen diese »chinoiden« Salze nach Tafel VI eine enorm viel stärkere und ausgesprochen selektive Absorption mit einem neuen Band. Daß die einfachen Pyridoniumsalze C_5H_5N, HX im festen Zustande nur in der farblosen Form bestehen und die Existenz der gelben Reihe sich auf die Chloroformlösung des Jodids beschränkt, wird auf der besonders großen Affinität des Ammoniumwasserstoffs zum Anion einerseits und dem benzolähnlich festen Gefüge des Pyridinringes andererseits beruhen. Danach sind von den Säureadditionsprodukten des Pyridins die benzoiden farblosen Salze $C_5H_5N \cdots H - X$ ausschließlich, die festen chinoiden gelben Salze $X - C_6H_5N \cdots H$ gar nicht beständig, sondern nur unter den für sie günstigsten Existenzbedingungen in Lösung indirekt nachzuweisen. Erst dann, wenn (wie in den Methylpyridoniumsalzen) der Ammoniumwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt wird, kann sich wegen der geringeren Affinität des Alkoholradikals zum Anion bisweilen noch die (an sich geringste) Affinität des Kohlenstoffringes zum Anion geltend machen und so die Existenzbedingungen der chinoiden alkylierten Salze $X - C_5H_5N \cdots CH_3$ etwas mehr begünstigen.

Diese Verhältnisse lassen sich folgendermaßen kurz darstellen:

Chromoisomere oder valenzisomere	Benzoide Salze: farblos, optisch normal (pyridinähnlich)	Chinoide Salze: gelb, optisch abnorm (chinonähnlich)
Pyridoniumsalze C_5H_5N, HX	 ausschließlich bekannt	 nur in $CHCl_3$-Lösung des Jodids bestehend
Alkylpyridoniumsalze C_5H_5N, CH_3X	 stabil	 [2]) nur als Jodide und in $CHCl_3$ bestehend

[1]) Daß Pyridin und Benzol gleich konstituiert sind, soll damit natürlich nicht behauptet werden.

[2]) Natürlich bestehen die chinoiden Salze in Form von Lösungsgleichgewichten untergeordnet auch bei anderen Haloidsalzen und in anderen Medien.

Für Chinolin- und Isochinolin-Salze gilt natürlich Analoges im Sinne der abgekürzten Formeln:

Farblose Salze	Gelbe Salze (Sulfit)
$C_{10}H_7 \equiv N \cdots H - X$	$X - C_{10}H_7 \vdots\!\equiv N - H.$

Da der Chinolinring lockerer ist als der Pyridinring, so sind die chinoiden Salze in der Chinolinreihe bereits etwas mehr begünstigt als in der Pyridinreihe.

Von den drei chromoisomeren Acridonium- bezw. Phenylacridoniumsalzen werden die gelben Salze als die schwächst absorbierenden die benzoide Formel besitzen, während den grünen und roten Salzen je eine der beiden obigen chinoiden Formeln (2) und (3) zuzuweisen ist, die hier in eine zusammengefaßt seien:

Phenylacridonium- und Methylphenylacridoniumsalze.

Gelbe Salze, benzoid.	Rote und grüne Salze, chinoid.
$C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} N \cdots R - X$	$X - \left\{ C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} N - R. \right.$

In Lösung verhalten sie sich gerade umgekehrt wie die Pyridoniumsalze. Sie sind in allen Medien, sogar in Wasser, wie Tafel XI zeigt, optisch vom Phenylacridin stark verschieden, während fast alle Pyridoniumsalze optisch sich fast wie Pyridin verhalten. Andererseits sind Acridoniumchloride und -jodide auch in so verschiedenen Medien, wie Wasser und Chloroform, nach Tafel XII einander optisch sehr ähnlich und erinnern durch die Form ihrer stets zwei Banden zeigenden Kurven optisch überaus an die gelbe Chloroformlösung des chinoiden Methylpyridinjodids. Danach sind die Lösungsgleichgewichte aller Acridoniumsalze sehr weit auf die Seite der chinoiden Reihe verschoben; selbst die im festen Zustande benzoiden Salze werden schon durch Wasser weitgehend in die stärker absorbierenden Chromoisomeren verwandelt. Dies läßt sich auch direkt beobachten: Das gelbe Methylphenylacridoniumchlorid gibt mit wenig Wasser eine viel dunklere, braungelbe Lösung und alsdann ein braungelbes Hydrat, das nach Obigem ein Mischsalz der gelben, roten und grünen Form ist. Auch im festen Zustand zeigt sich die größere Stabilität der chinoiden Acridinsalze dadurch, daß sie in zahlreichen Chromoisomeren, also auch in den stärker absorbierenden Formen häufig auftreten, und zwar nicht nur als Salze der quaternären Basen, sondern auch als Salze des tertiären Phenylacridins. Das hängt natürlich mit der besonders ungesättigten Natur der Acridinringe zusammen und bedeutet im Sinne der obigen Formeln, daß diese Ringe mit ihren disponiblen Restaffinitäten nicht nur mit dem Methyl, sondern auch mit dem Wasserstoff der Ammoniumkationen bei der Fixie-

rung der Anionen viel erfolgreicher konkurrieren können, als der viel festere Pyridinring. Es ergibt sich also Folgendes:

In der Pyridin- und Chinolinreihe sind die schwächer absorbierenden, in der Acridinreihe die stärker absorbierenden Chromoisomeren bevorzugt. Oder im Sinne ihrer Auffassung als Valenzisomere:

Der benzolähnlich feste Pyridinring mit geringer Restaffinität bevorzugt die pyridinähnlich absorbierenden, sogenannten benzoiden Salze; der lockere Acridinring mit stärkerer Restaffinität die stärker farbigen, auch optisch nicht acridinähnlichen, sondern viel stärker selektiv absorbierenden, sogenannten chinoiden Salze.

Darstellung der chromoisomeren Acridoniumsalze.
(Nach Versuchen von Dr. O. K. Hofmann.)

Phenyl-acridoniumsalze, $\left[C_6H_5.C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH\right]X$, sind zum Teil schon von Bernthsen[1]), aber natürlich ohne Rücksicht auf die hier wesentlichen Farbverschiedenheiten, kurz beschrieben worden. Sie wurden aus der Base und einem Überschuß der betreffenden Säure aus wäßriger oder alkoholischer, manchmal auch aus ätherischer Lösung erhalten.

Das Chlorid wird auf die verschiedenste Weise nur in gelbbraunen Krystallen gewonnen, die im durchfallenden Lichte grünlich erscheinen.

Ber. Cl 12.27. Gef. Cl 12.15, 12.30.

Es löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Chloroform mit gelbbrauner Farbe und bildet mit letzterem ein bräunliches, aber sehr unbeständiges Additionsprodukt.

Bromid, braune Nadeln mit grünem Dichroismus; die Lösung in Wasser und Alkohol ist gelb, die in Chloroform rötlich.

Ber. Br 23.81. Gef. Br 23.65.

Das Jodid wurde ebenfalls stets nur gelbbraun, also nie rot erhalten, und enthielt trotz wiederholter Reinigungsversuche etwa ½ % zu wenig Jod.

Ber. J 33.2. Gef. J 32.6, 32.7, 32.6.

Während aber die wäßrige und alkoholische Lösung gelb ist, ist die Chloroformlösung rot und gibt auch beim Verdunsten Krystalle einer roten Chloroformverbindung, die bei 70° wieder das gelbbraune Salz regeneriert.

Ber. $CHCl_3$ 31.33. Gef. $CHCl_3$ 32.21.

Das Perchlorat krystallisiert aus wäßrigem Alkohol meist in gelbbraunen Nädelchen, die stark dichroitisch nach braungrün sind

[1]) A. 224, 17.

und ein fast grünes Pulver liefern; doch variiert die Farbe der Krystalle und des Pulvers je nach den Krystallisationsbedingungen mehr oder minder stark nach Gelb.

Das Nitrat krystallisiert aus Alkohol stets in großen, orangeroten Nadeln von wechselnder Nuance; es löst sich in Alkohol gelb, in Chloroform gelbrot.

Ber. N 8.82. Gef. N 9.03.

Saure Sulfate, besonders wichtig wegen der gesonderten Existenz der drei Chromoisomeren: eines gelben, roten und grünen Salzes.

a) Gelbes Salz krystallisiert meist aus der verdünnten, wäßrigen Lösung von Phenylacridin in Schwefelsäure in Gestalt gelber Nadeln, die in der Regel $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und bei 120° ohne Veränderung der Farbe wasserfrei werden.

Ber	$^1/_2\,H_2O$	4.9,	SO_4 (H_2O-freies Salz)	27.3.
Gef.	»	4.0,	»	27.4.

Bisweilen sind die Nadeln auch braungelb, bestehen also alsdann aus einem Mischsalz (viel gelbem, wenig grünem und rotem Salz). Dieses Mischsalz geht manchmal beim Aufbewahren, anscheinend spontan, in das rein gelbe Salz über.

b) Rotes Salz und c) grünes Salz krystallisieren in scharf gesonderten Individuen neben einander aus der roten, etwas grünstichigen Lösung von Phenylacridin in alkoholischer Schwefelsäure, wobei je nach der Konzentration und Temperatur bald dieses, bald jenes überwiegt. Auch bilden beide Krystalle häufig Verwachsungen, derart, daß in die grünen Krystalle an dem einen Ende rote Krystalle keilförmig eingewachsen, aber auch dann immer scharf abgegrenzt sind. Ausnahmsweise wurde das grüne Salz, neben viel gelbem bezw. braungelbem Salz, auch aus wäßriger Schwefelsäure erhalten. Bis 140° bleibt die Farbe und das Gewicht der beiden Chromoisomeren unverändert.

SO_4. Ber. 27.3. Gef. für rotes Salz 27.4, für grünes Salz 27.2.

Beide Salze gehen von einzelnen Stellen aus sehr langsam in das gelbe Salz über, das hierbei als Pulver auftritt. Diese Umlagerung erfolgt als wahre Isomerisation ohne Gewichtsverlust, ist jedoch nie vollständig, sondern hört nach einiger Zeit, wohl durch Verschwinden katalytisch wirkender Spuren von Wasser oder Alkohol, ganz auf.

Methyl-phenyl-acridoniumsalze, $\left[C_6H_5.C\!\begin{array}{c}<C_6H_4>\\ <C_6H_4>\end{array}\!N.CH_3\right]X$.

Zu den früheren Beobachtungen[1]) kommen folgende neue hinzu:

Chlorid. Außer dem längst bekannten, rein gelben Salz läßt sich noch ein hellgrünes Salz erhalten, und zwar beim Verdunsten

[1]) B. **42**, 75 [1909].

der grünen Chloroformlösung im Vakuum. Dieses Salz ist jedoch sehr labil und nur haltbar bei Gegenwart von etwas Chloroformdampf und Ausschluß von Wasser. An der Luft geht es ohne merkliche Gewichtsveränderung sehr rasch in das stabile, gelbe Salz über. Aus der wäßrigen, gelbbraunen Lösung erhält man zwei chromoisomere Hydrate; nämlich zuerst regelmäßig das bereits von Leupold und mir beschriebene gelbbraune Monohydrat (ber. 1 H_2O 5.57, gef. 1 H_2O bei 120° 5.66); sodann, aber nur bisweilen, und stets nur in geringer Menge, aus den Mutterlaugen ein grünes Hydrat, das sich von diesem nicht trennen ließ, da beide stets in innigem Gemisch neben einander krystallisierten.

Vom gelbbraunen Bromid ist nur noch zu erwähnen, daß die Farbe der Lösungen in der Reihenfolge der Lösungsmittel Wasser, Alkohol, Pyridin und Chloroform von braun bis rot variiert.

Rhodanide sind bisher noch nicht beschrieben. Aus der alkoholischen Lösung von Methylphenylacridol wird durch Zusatz wäßriger Rhodanwasserstoffsäure und auch aus der wäßrigen Lösung des sauren Sulfates durch Rhodanammonium zuerst ein gelbes, voluminöses Salz gefällt, das aber schon beim Filtrieren und Trocknen dichter und dabei orange wird. Beim langsamen Abkühlen der gelben, wäßrigen Lösung krystallisiert es in hellorangen Prismen, beim raschen Abkühlen in gelben, mikroskopisch kleinen Krystallen. Ob diese beiden Formen Chromoisomere sind, ist unentschieden, zumal auch die orange Form einen nur wenig dunkleren Strich liefert als die gelbe. Die Alkohollösung ist gelb, die Pyridin- und Chloroformlösungen sind hellrot; sie ergeben sämtlich ein und dasselbe feste Salz, das bis 110° gewichtskonstant bleibt. Ein grünes Rhodanid wurde einmal, aber nicht wieder, aus der alkoholischen Lösung durch Äther als anscheinend amorphes Pulver gefällt.

Analyse des hellorangen Salzes:

$C_{20}H_{16}N.SCN$. Ber. S 9.77. Gef. S 9.61.

Das Jodid wurde stets nur in der schon bekannten tiefroten Form erhalten, deren Krystalle auch im Strich entschieden dunkler sind, als das rote Phenylacridoniumsulfat. Ob diese Farbdifferenz dadurch hervorgerufen ist, daß das schon in Chloroformlösung pentamolekulare Jodid im festen Zustand noch höher assoziiert ist, oder darauf, daß das rote Sulfat ein Mischsalz von roter und gelber Form ist, muß dahingestellt bleiben. Mit Wasser, Alkohol und Acetonitril gibt das Jodid konzentriert bräunlichgelbe, verdünnt gelbe Lösungen. Von den roten Lösungen in Pyridin und Chloroform wird erstere beim Verdünnen rein gelb, letztere bei gleicher Konzentration

orange — ein Zeichen dafür, daß bei letzterer das Gleichgewicht am vollständigsten auf die Seite der roten Form verschoben ist.

Fluoride existieren von verschiedener Zusammensetzung, konnten jedoch nicht rein erhalten werden.

Das zweifachsaure Salz, $C_{20}H_{16}NH, 2HFl$, krystallisiert vorwiegend aus der Lösung von Methylphenylacridol in wäßrigem Fluorwasserstoff.

Ber. Fl 17.36. Gef. Fl 16.67.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelt es sich größtenteils in das gleichfalls gelbe, einfachsaure Salz, $C_{20}H_{16}NH, HFl$, das beim Erhitzen unter Abgabe von Fluorwasserstoff grüngelb wird.

Ber. Fl 12.33. Gef. Fl 14.90.

Saures Sulfat und Nitrat waren auch jetzt nur gelb zu erhalten, obgleich das nicht methylierte Sulfat in drei Chromoisomeren besteht; ebenso das Perchlorat, das z. B. aus Methylphenylacridol und wäßriger Perchlorsäure in feinen Nadeln erhalten wird. Auch seine Lösungen sind gelb, mit Ausnahme der rotbraunen, konzentrierten Pyridinlösung.

Ber. ClO_4 26.93. Gef. ClO_4 26.46.

Das Nitrit krystallisiert unter den verschiedensten Bedingungen stets als gelbbraunes Mischsalz.

Die neutralen Sulfite, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$, sind wegen ihrer Polychromie und ihren Chromotropien besonders wichtig. Während ich mit Dr. Leupold (loc. cit.) nur ein grünes und ein braunrotes Salz unterscheiden konnte, ist letzteres von Dr. O. K. Hofmann als ein Mischsalz aus roter und grüner Form erkannt und außerdem noch ein gelbes Salz isoliert worden.

a) Das gelbe Salz ist das labilste; es konnte nie aus den gelben, wäßrigen Lösungen erhalten werden, da es hierbei spontan in die grüne Form übergeht, wohl aber aus den ebenfalls gelben Lösungen in Eisessig oder Nitrobenzol durch Fällen mit Äther, sowie auch durch Verreiben des gepulverten, grünen Salzes mit Nitrobenzol auf dem Tonteller. Doch wurden die feinen, gelben Nädelchen, besonders in noch feuchtem Zustande, so rasch grün, daß sich keine zur Analyse genügende Menge erhalten ließ. Sie erwiesen sich aber dadurch sicher als die gelbe Form des Sulfites (und nicht etwa als das Sulfat), daß sie qualitativ alle erwarteten Reaktionen zeigten und auch beim Befeuchten mit Äther sofort in die grüne Form übergingen.

b) Das grüne Salz krystallisiert nicht, wie früher angegeben, in reinem Zustand aus der alkoholischen Lösung; denn die daraus erhaltenen schönen, fast schwarzgrünen Krystalle zeigen nicht einen rein dunkelgrünen, sondern einen mehr oder minder braungrünen

Strich und gehören daher einem Mischsalze an. Das reine Salz mit rein grünem Strich wird nur durch wiederholtes Befeuchten der fein gepulverten Krystalle mit Äther erhalten. Es ist aber nur »ätherstabil«, also als solches nicht haltbar, denn es gibt nach dem Trocknen und längerem Aufbewahren im Exsiccator wieder einen braungrünen Strich, geht also spontan wieder in dasselbe Mischsalz über, das die prächtigen, schwarzgrünen Krystalle aus Alkohol bildet.

c) Das rote Salz, bisher nicht streng unterschieden von dem braunen, scheidet sich rein aus der anfangs grünen Chloroformlösung des grünen Salzes in kleinen Blättchen ab; es gibt einen roten Strich und unterscheidet sich von dem grünen, in Chloroform leicht löslichen Salz durch eine so geringe Löslichkeit in diesem Solvens, daß sich das Chloroform nur gelb färbt. Pyridin lagert analog, aber viel langsamer um. Das »chloroformstabile« rote Salz ist aber als solches ähnlich veränderlich wie das »ätherstabile« grüne Salz. Denn die roten Krystalle geben nach längerer Zeit einen braunen Strich, und zwar von derselben Nuance, die nach längerem Aufbewahren auch das ätherstabile grüne Salz zeigt. Damit ist also erwiesen: Außer dem gelben labilen Sulfit besteht ein gegen Äther stabiles grünes und ein gegen Chloroform stabiles rotes Salz. Letztere beiden verwandeln sich aber ohne ihre Schutzflüssigkeiten allmählich in das braune Sulfit, das demnach ein Mischsalz aus grünem und rotem Salz darstellt.

Das braune Mischsalz entsteht außerdem noch aus Phenylmethylacridol und Schwefeldioxyd, und zwar beim Überleiten des völlig trocknen Gases als braunes Pulver, sowie beim Einleiten in die ganz absolut-alkoholische Lösung der Pseudobase und Eindunsten im trocknen Kohlensäurestrom in fast schwarz erscheinenden Kryställchen. Beide Salze erweisen sich durch ihren rein braunen Strich als identisch. Wasser ist bei diesen Operationen tunlichst zu vermeiden; so wird die absolut-alkoholische rote Lösung schon an der Luft rasch braungrün und hinterläßt beim Verdunsten ein mehr oder minder grünes Salz.

Ebenso wird nur aus absolut-ätherischer Lösung der Pseudobase durch Schwefeldioxyd das braune Mischsalz, dagegen aus gewöhnlichem Äther das grüne Salz gefällt. Endlich wird aus der Essigesterlösung des Acridols durch Schwefeldioxyd das braune, aber aus der Benzollösung das grüne Sulfit niedergeschlagen. Alle diese Tatsachen zeigen, daß die Farbe der ausgeschiedenen Salze und damit die Lage der Lösungsgleichgewichte durch die Natur der Medien und bisweilen schon durch kleine Mengen fremder Stoffe, namentlich von Wasser, außerordentlich stark beeinflußt wird.

Äthyl-, Benzyl- und Allyl-phenyl-acridoniumsalze wurden zunächst als Jodide aus Phenylacridin erhalten; doch reagiert die Base namentlich mit Äthyl- und Benzyljodid viel träger und unvollständiger als mit Methyljodid. Sämtliche Jodide sind gleich dem Jodid der methylierten Reihe rot und, wie am Äthylphenylacridoniumjodid (ber. J 30.9, gef. J 30.6) ermittelt wurde, in Chloroform ebenfalls pentamolekular:

$CHCl_3$	$(C_{13}H_9N.C_2H_5)J$	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
22.2	0.4260	0.033°	2268	411

Das Chlorid der Äthylreihe ist gelbgrün. Da auch die übrigen Salze nicht wesentlich neue Eigenschaften zeigten, wurden sie nicht genauer untersucht. Es genügt, festgestellt zu haben, daß die Chromoisomerie der quaternären Phenylacridoniumsalze durch die Natur und Größe des eingeführten Kohlenwasserstoffrestes kaum beeinflußt wird, während sie bei den Salzen des tertiären Phenylacridins nach obigem doch wesentlich modifiziert ist. Dies bedeutet, daß die Affinitätswirkungen der gesättigten und auch der ungesättigten Alkyle von einander nicht wesentlich, wohl aber erheblich von der des Ammoniumwasserstoffs verschieden sind.

Optische Untersuchungen.

Dieselben wurden wegen der Hydrolyse der gewöhnlichen Acridin-, Chinolin- und Pyridinsalze vorzugsweise an den Salzen der quaternären Alkylderivate ausgeführt, da nur bei den Salzen dieser alkaliähnlichen Basen die Hydrolyse praktisch gleich Null ist. Letztere wurde bei den Lösungen der übrigen Salze durch Zusatz der betreffenden Säure bis zur optischen Konstanz kompensiert.

Molekularextinktionen von Acridoniumsalzen.

(Nach Dr. O. K. Hofmann.)

Daß in konzentrierteren Lösungen aller nicht ionisierenden Medien Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden sind, die sich mit der Konzentration verschieben, wird in der folgenden Tabelle durch die Veränderlichkeit der Molekularextinktionen mit der Verdünnung, also durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz angezeigt, und zwar unabhängig davon, ob das betreffende Salz stark oder gar nicht assoziiert ist. Die mit König-Martens Spektralphotometer und einer Quecksilberbogenlampe erhaltenen Extinktionen — meist Mittelwerte aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Versuchen bei 20° — konnten nur für Gelb und Grün, nicht aber für Blau ermittelt werden, da letzteres von einigermaßen konzentrierten Lösungen zu stark absorbiert wird.

Mol.-Extinktionen von Methyl-phenyl-acridoniumhaloiden.

Salz	Lösungsmittel	Mol.-Gew.	Konz.	Mol.-Extinktion	
				$\lambda = 578$ (gelb)	$\lambda = 546$ (grün)
Chlorid	Phenol + 20 % Benzol	einfach	$^{n}/_{10}$ $^{n}/_{50}$	14.2 11.3	17.5 14.2
Jodid	Phenol + 20 % Benzol	einfach	$^{n}/_{10}$ $^{n}/_{50}$	6.2 13.1	7.1 15.5
Jodid	Pyridin	einfach	$^{n}/_{20}$ $^{n}/_{150}$ $^{n}/_{200}$ $^{n}/_{300}$	195 133 136 —	334 222 207 170
Jodid	Chloroform	fünffach	$^{n}/_{10}$ $^{n}/_{50}$ $^{n}/_{200}$ $^{n}/_{500}$	137 — 198 205	— 381 — 400

Doch streben, wie man sieht, die Molekularextinktionen in jedem Lösungsmittel mit steigender Verdünnung einem Grenzwerte zu, der einem nunmehr von der Konzentration nicht mehr veränderlichen Gleichgewicht der Chromoisomeren entspricht. Dieses Gleichgewicht war bei den von Hantzsch und Leupold früher gemessenen, viel verdünnteren, wäßrigen und alkoholischen Lösungen (l. c. S. 83) praktisch bereits erreicht, da diese Lösungen dem Gesetz von Beer folgten.

Daß Beers Gesetz für konzentriertere Lösungen nicht gilt, ließ sich auch photographisch nachweisen, so z. B. durch die hier nicht wiedergegebene Photographie von Methylphenylacridoniumjodid in Pyridin im sichtbaren Spektralgebiet: eine Lösung von v = 10 absorbierte erheblich stärker als eine Lösung von v = 100 in zehnmal größerer Schichtdicke.

Absorptionsspektra chromoisomerer Ammoniumsalz-Lösungen.

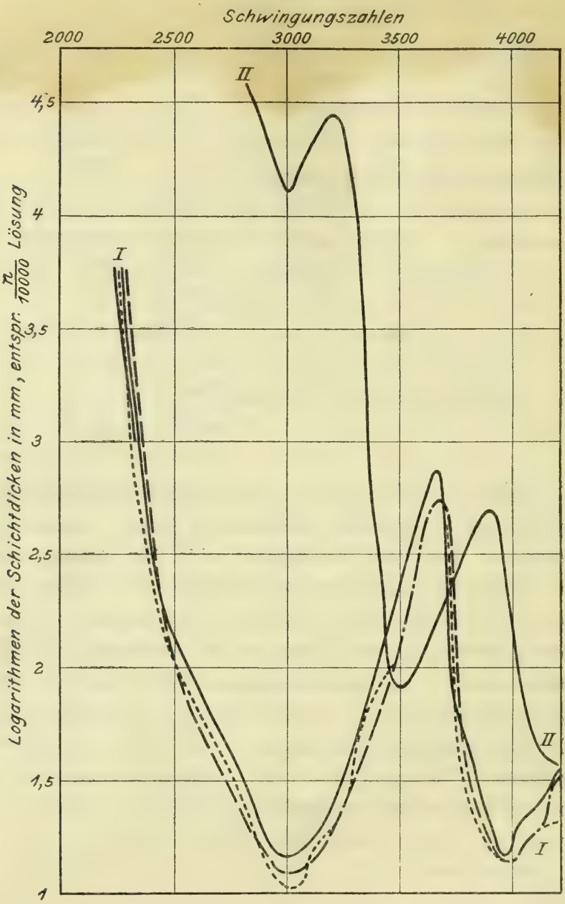
(Nach Hrn. Spiro Kyropoulos.)

a) Kotarninsalze.

Die Lösungen dieser Salze seien wegen ihrer prinzipiell wichtigen optischen Unveränderlichkeit an die Spitze gestellt. Tafel 1 zeigt diese Unabhängigkeit der Absorption vom Lösungsmittel und damit von der Dissoziation und der Assoziation, von der Natur der Anionen, sowie von Konzentration und Temperatur dadurch, daß alle

Kurven sehr wenig verschieden sind und ihre Abweichungen ins Gebiet der Versuchsfehler fallen[1]).

Tafel I.



I. Kotarninsalze; $\frac{n}{10}$ - — $\frac{n}{10000}$ -Lösungen.

———— Chlorid in $CHCl_3$ und C_2H_6O bei 19° und $\frac{n}{10}$ bei 65°.

– – – – Chlorid in H_2O und verd. HCl.

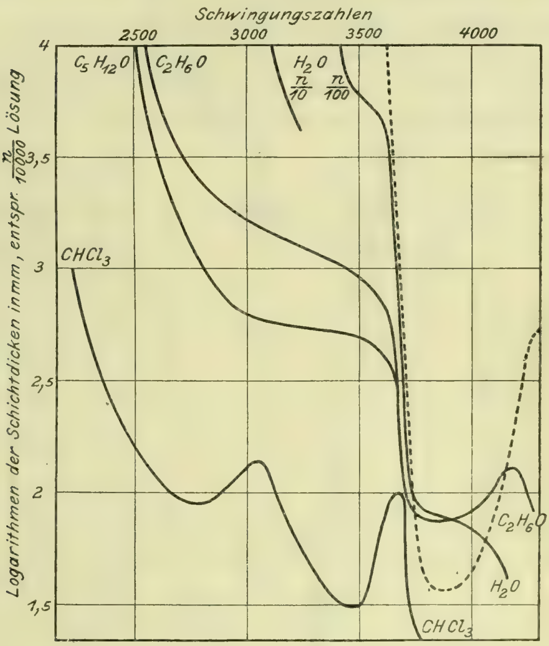
-------- Jodid in C_2H_6O.

II. Hydrokotarninchlorid in verd. HCl.

[1]) Von festen Kotarninsalzen wurden auf ihre Farbe hin verglichen: Chlorid, Fluorid, Perchlorat, Sulfat, Sulfit und Jodid. Mit Ausnahme des deutlich gelben Jodids sind alle diese Salze sehr schwach grünlichgelb; doch wird das Chlorid an der Luft durch Bildung eines Hydrats langsam tief gelb.

Die Kurve des Hydrokotarninchlorids ist deshalb beigefügt, weil sie durch die viel schwächere Absorption dieses Salzes indirekt dartut, daß die stark selektive Absorption der Kotarninsalze nicht durch die komplizierte Zusammensetzung des Kations, sondern durch die Doppelbindung C:N bedingt ist, die wegen ihres ungesättigten Charakters die Bildung von stark absorbierenden Chromoisomeren begünstigt. Daß die Absorption der Kotarninsalze der der Chinolinsalze sehr ähnlich, aber wegen der Abwesenheit von Lösungsgleichgewichten praktisch konstant ist, zeigt ein Vergleich mit Tafel VIII und IX, auf denen die optische Variabilität der Chinolinsalzlösungen als Folge des Vorhandenseins von Chromoisomeren dargestellt ist.

Tafel II.



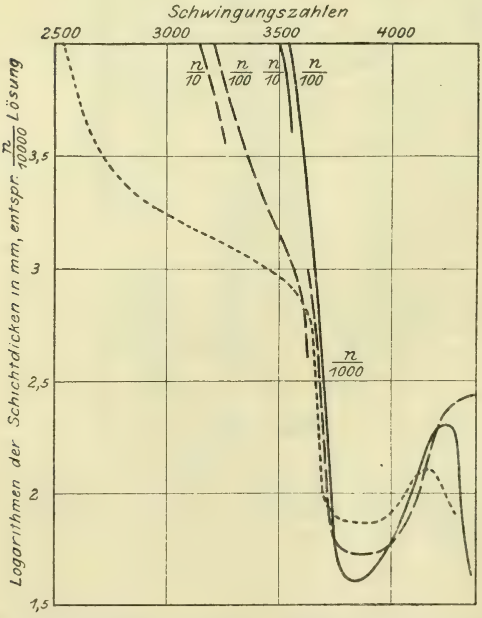
———— Pyridinmethyljodid in H_2O, C_2H_6O, $C_5H_{12}O$[1]) und $CHCl_3$.
- - - - - - - - Pyridinmethylchlorid in H_2O.

[1]) Die Amylalkohol-Kurve ist versehentlich in ihrem untersten (unwesentlichen) Teile hier nicht richtig wiedergegeben. Der richtige Verlauf findet sich auf Tafel IV.

b) Pyridonium- und Methyl-pyridoniumsalze.

Der Kontrast zwischen den optisch sehr stark variablen Lösungen dieser Salze und den optisch konstanten Kotarninsalzen tritt am schärfsten beim Methylpyridoniumjodid hervor. Nach Tafel II (S. 1817) sind die optischen Differenzen zwischen der schwach absorbierenden wäßrigen und der sehr stark absorbierenden und ein neues Band aufweisenden Chloroformlösung dieses Salzes geradezu enorm. Erstere enthält zufolge ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit der beigefügten Kurve des farblosen Chlorids bei genügender Verdünnung fast nur das analoge, farblose, benzoide Jodid, aber bei höheren Konzentrationen zufolge der Ungültigkeit von Beers Gesetz für $^{n}/_{10}$- und $^{n}/_{100}$-Lösung doch nachweisbare Mengen des gelben chinoiden Jodids. Letzteres ist in der Chloroformlösung wenigstens von $^{n}/_{100}$-Lösungen an praktisch vollständig vorhanden, da von hier an Beers Gesetz gilt. Konzentriertere Chloroformlösungen zu untersuchen, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit. Daß in alkoholischen Lösungen des Salzes zufolge ihrer optischen Mittelstellung Gleichgewichte beider Isomeren vorhanden sind und die äthylalkoholische Lösung mehr farbloses, die Amylalkohollösung mehr farbiges Jodid enthält, zeigt ebenfalls die Lage und Form der Kurven auf Tafel II. Tafel IV gibt an Amylalkohollösungen den erheblichen Einfluß von Temperatur und Konzentration wieder und stellt dar, daß mit deren Zunahme die Konzentration des gelben Jodids zunimmt. Da nach Tafel V diese optische Variabilität bei den stets sehr schwach absorbierenden Chloridlösungen nur noch sehr schwach abgeschwächt besteht, ist in diesen fast nur das farblose Salz enthalten. Leider ist das Chlorid in Chloro-

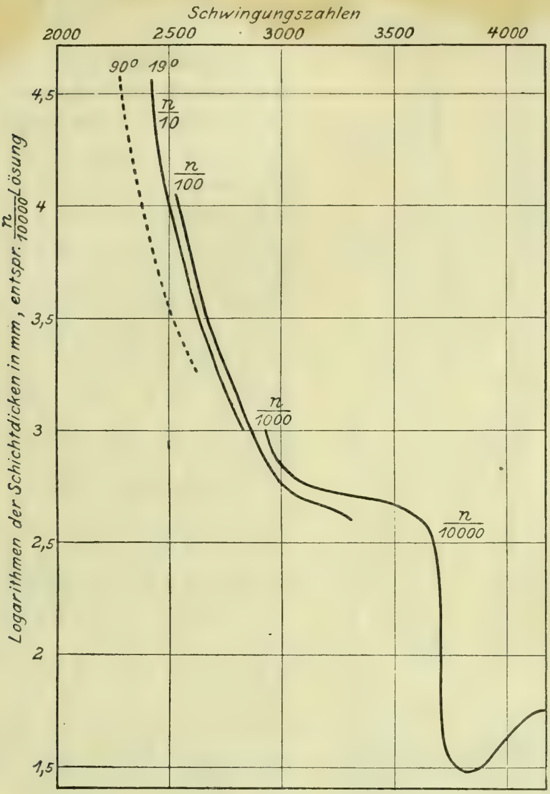
Tafel III.



Pyridinmethylchlorid in Alkohol ————
» bromid » » — — —
» jodid » » - - - - - - - -

form zu wenig löslich, um darin optisch untersucht werden zu können. Die Bromide zeigen nach Tafel III ein mittleres Verhalten; denn sie absorbieren in der zum Vergleich gewählten Alkohollösung stärker

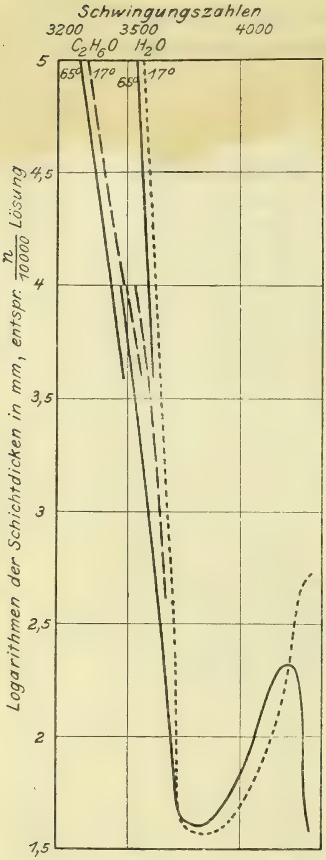
Tafel IV.



Pyridinmethyljodid in $C_5H_{12}O$ bei 19° ————, bei 90° ---------- von $\frac{n}{10} - \frac{n}{10000}$.

als die Chloride, aber viel schwächer als die Jodide. Ähnliche, aber natürlich geringere Differenzen zeigen die drei Haloidsalze in wäßriger Lösung, die Kurven brauchen deshalb nicht dargestellt zu werden. Tafel VI zeigt die große optische Analogie der farblosen Methylpyridoniumsalze mit Pyridoniumhydrochlorid und mit freiem Pyridin — sowie andererseits die völlige Verschiedenheit der gelben Salzreihe, die wegen ihrer sehr stark selektiven Absorption als »chinoid« be-

Tafel V.



Pyridinmethylchlorid in H_2O bei 17° - - - - - - - - - -, bei 65° ————.
Pyridinmethylchlorid in C_2H_6O bei 17° — — —, bei 65° ————.
Obere Kurvenäste $\frac{n}{10}$-, untere Kurvenäste $\frac{n}{100}$- und $\frac{n}{1000}$-Lösungen.

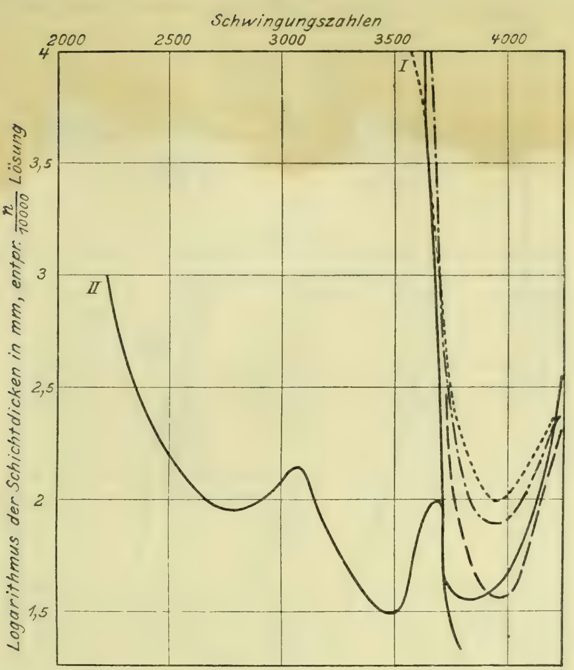
zeichnet werden darf. Auf diesen Unterschieden basiert die oben entwickelte Konstitutionsbestimmung der beiden chromoisomeren Alkylpyridoniumsalze, deren Berechtigung hier einleuchtend dargestellt wird.

Bemerkenswert ist noch zufolge der großen optischen Ähnlichkeit von Pyridoniumchlorid mit Pyridin, daß die Absorption durch einfachen Übergang des Ammoniaktypus in den Ammoniumtypus, also durch direkte Anlagerung der Säure ohne chemische Umlagerung, kaum verändert wird: das Band wird dadurch nur wenig vertieft, so wie es erwartungsgemäß durch Methylierung, d. i. beim Methylpyridoniumchlorid, nur wenig nach dem Sichtbaren verschoben wird.

Die Existenz chinoider einfacher Pyridoniumsalze gibt sich auf Tafel VII durch die selektive Absorption der gelben Chloroformlösung des an sich farblosen Pyridoniumhydrojodids zu erkennen. Doch ist die Kurve des Hydrojodids bei aller Ähnlichkeit mit der des Pyridonium-methyljodids in Chloroform schwächer selektiv und mehr nach der Seite der schwach absorbierenden benzoiden Salze verschoben. Dies bedeutet natürlich, daß in Chloroformlösung ein Gleichgewicht der beiden Jodide $C_5H_5N..HJ$ und $J.C_5H_5{=}NH$ vorhanden ist[1]).

[1]) Die Absorption einer Lösung von festem Pyridoniumjodid in Chloroform war mit der einer Lösung von Pyridin + Jodwasserstoff nicht ganz identisch; die letztere absorbierte etwas schwächer; doch spielt diese wohl durch Zersetzlichkeit des Salzes bedingte Differenz hier keine Rolle.

Tafel VI.



I. Pyridin in C_2H_6O ----------, in H_2O ·—·—·
PyHCl in C_2H_6O und H_2O (+ HCl) — — — $\left.\right\} \frac{n}{10} - \frac{n}{1000}$.
$PyCH_3Cl$ in H_2O ———

II. $PyCH_3J$ in $CHCl_3$ ——— $\frac{n}{100} - \frac{n}{1000}$ $\left(\frac{n}{10}\right.$ nicht darstellbar$\left.\right)$.

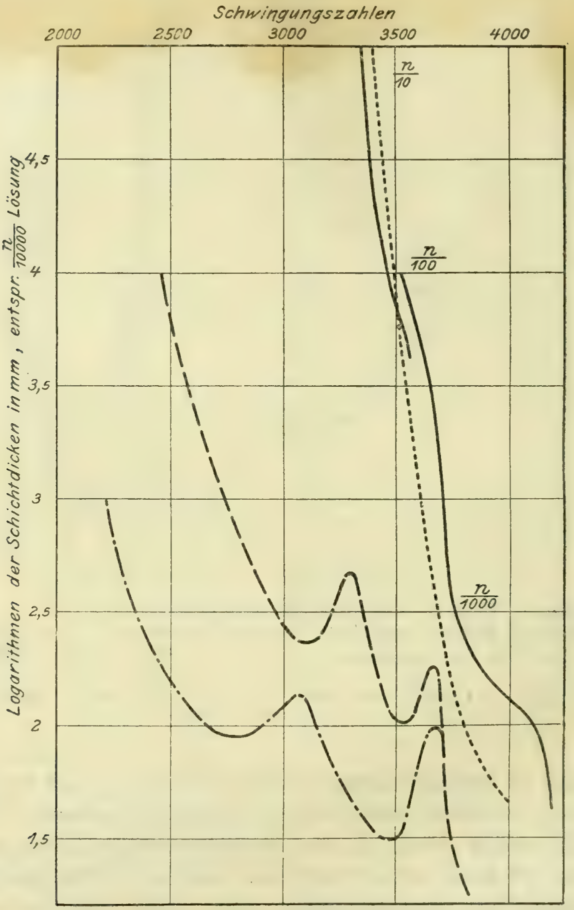
Das Chlorid ist dagegen selbst in Chloroformlösung fast nur als benzoides Salz vorhanden, denn es absorbiert fast ebenso wie freies Pyridin. Immerhin scheint in den konzentriertesten Lösungen zufolge ihrer etwas stärkeren Absorption doch wohl eine sehr geringe Menge des chinoiden Chlorids anwesend zu sein. Daß hier das in Wasser und Alkohol auftretende schwache Ultraviolettband des Pyridins verschwunden ist, liegt an der in diesem Spektralgebiet starken Absorption des Chloroforms.

c) Chinolin- und Isochinolinsalze

zeigen nach den Tafeln VIII, IX und X ähnliche Verhältnisse, aber nicht so starke Kontraste wie die entsprechenden Pyridinsalze; teils

weil die farblosen Formen wegen der stärkeren Absorption der Chinolin-Ionen stärker absorbieren, teils wohl auch, weil die Lösungs-

Tafel VII.



Pyridin ---------- Py, n HJ — — —
Py, n H Cl ——— $Py\,CH_3\,J$ - - — - —
in Chloroform bei 20°.

gleichgewichte etwas stärker auf die Seite der chinoiden Salze verschoben sind.

Beachtenswert ist der Vergleich der aus ätherischer Lösung durch Jodwasserstoffgas gefällten Hydrojodide von Chinolin und Pyridin. Das feste Chinolinsalz ist deutlich gelb, obwohl schwächer als Chino-

linmethyljodid, das feste Pyridinsalz ist farblos. Dennoch absorbiert die Chloroformlösung von Chinolinhydrojodid nach Tafel IX schwächer selektiv als die von Pyridinhydrojodid nach Tafel VIII. Während also das Gleichgewicht der Hydrojodide in der Chinolinreihe in festem Zustande stärker auf die Seite des chinoiden Salzes verschoben ist, als in der Pyridinreihe, kehren sich diese Verhältnisse in Chloroformlösung um.

Tafel VIII.



I. Chinolinmethylchlorid in C_2H_6O —·—·—, in H_2O ---------.

II. » jodid in C_2H_6O ——— $\left(\frac{n}{10}, \frac{n}{100}, \frac{n}{1000}\right)$.

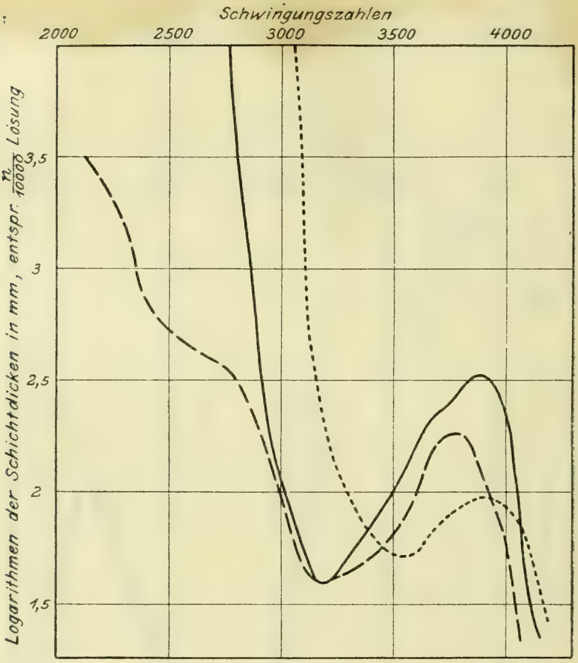
II. » » in $CHCl_3$ ------.

d) Acridoniumsalze

verhalten sich nach Tafel XI und XII ziemlich anders. Ihre erhebliche optische Verschiedenheit von Phenylacridin einerseits und die große optische Ähnlichkeit von Chlorid- und Jodidlösungen sowohl in Wasser, Alkohol und Chloroform unter einander und mit dem chinoiden Pyridinmethyljodid in Chloroform illustrieren, daß die chinoiden

Salze in allen Medien und sogar in Form der Chloride, weitaus überwiegen. Ferner sind Gleichgewichte von Chromoisomeren zwar in

Tafel IX.



Chinolin ---------- Chinolin, n HCl ————— Chinolin, HJ — — — —
in Chloroform bei 20°.

konzentrierten Lösungen zufolge der oben nachgewiesenen Inkonstanz der Molekularextinktionen mit der Verdünnung noch vorhanden, aber in den noch verdünnteren photographierten Lösungen nicht mehr nachweisbar, weil für stark verdünnte Acridinsalzlösungen, im Gegensatz zu den gleich stark verdünnten Pyridinsalzlösungen, Beers Gesetz gültig ist.

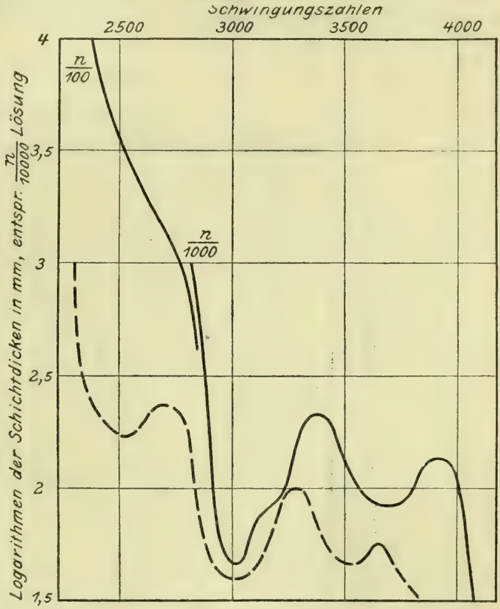
Schließlich bestätigt die große optische Ähnlichkeit des in Wasser praktisch vollständig dissoziierten Chlorids mit der alkoholischen Lösung und Chloroformlösung, daß das Gleichgewicht der Ionen von dem der nicht dissoziierten Chromoisomeren nicht wesentlich verschieden ist. Ebenso bestätigt die geringe optische Verschiedenheit des in Chloroform dimolekularen Chlorids von dem in Chloroform pentamolekularen Jodid,

daß durch Zunahme des Assoziationsgrades die Absorption nur unwesentlich zunimmt, nicht aber prinzipiell verändert wird.

Zusammenfassung.

Die farblosen und gelben Modifikationen von Salzen der Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinreihe, sowie die sehr verschiedenfarbigen Modifikationen von Salzen der Acridinreihe sind nicht polymere oder verschieden stark assoziierte, sondern isomere Salze, da die Polychromie auch in monomolekularen oder nur schwach assoziierten Lösungen auftritt, und da sie durch eine namentlich in verschiedenen Medien oft außerordentlich verschiedene Absorption hervorgerufen wird. Diese Chromoisomerie wird auch durch genaue optische Untersuchung nachgewiesen. Die Lösungen der polychromen Salze sind im scharfen Gegensatz zu den optisch konstanten monochromen (gelben) Lösungen aller Kotarninsalze optisch stark variabel. Durch Verschiedenheit der Lösungsmittel und der Halogen-Anionen, sowie der Temperatur und der Konzentration wird die Absorption der Kotarninsalze nicht merklich, dagegen die von Pyridin- und Chinolinsalzen, namentlich durch Lösungsmittel, sehr stark beeinflußt. Zufolge der optischen Konstanz aller Kotarninsalzlösungen sind also die farbigen Ammoniumionen als die wahren Chromophore anzusehen und daher, unabhängig vom allfälligen Vorhandensein von Solvaten oder Ionen, optisch konstant. Die starke optische Anomalie oder Variabilität von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzlösungen unter den gleichen Bedingungen beruht auf chemischer Ursache, also auf Chromoisomerie ihrer Ammoniumionen. In den polychromen Lösungen sind Gleichgewichte von Chromoisomeren vorhanden, die sich bei Wechsel der oben angeführten Bedingungen ver-

Tafel X.



——— Isochinolinmethyljodid in Alkohol.
— — — Isochinolinmethyljodid in Chloroform.

schieben, in Grenzfällen praktisch vollständig auf die Seite eines einzigen Chromoisomeren.

Die festen polychromen Salze sind wegen ihrer direkten Beziehungen zu den gleichfarbigen polychromen Lösungen ebenfalls Chromoisomere, und zwar entweder einheitliche Formen oder feste Lösungsgleichgewichte, d. i. sogen. Mischsalze. Danach beruhen also alle hier auftretenden optischen Veränderungen in Lösung, ebenso wie die »Chromotropien« der festen Salze, auf derselben chemischen Ursache, und zwar auf Isomerisation.

Tafel XI.

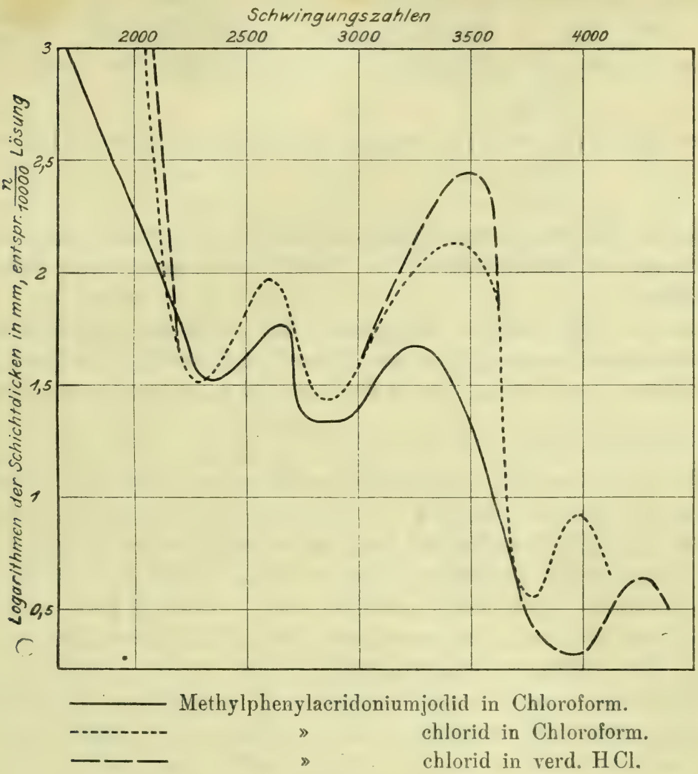


— — — Phenylacridin in Alkohol und Chloroform.
———— Phenylacridoniumsulfat in Alkohol (+ SO_4H_2).

Als gesonderte Chromoisomere sind in der Acridinreihe die gelben, grünen und roten Salze anzunehmen; die andersfarbigen Salze sind Mischsalze; z. B. die dunkelbraunen Salze Gemische oder feste Gleichgewichte von grünen und roten, die hellbraunen Salze solche von grünen, roten und gelben Salzen. In der Pyridinreihe sind mit Sicherheit nur zwei — sehr schwach und sehr stark absorbierende — Chro-

moisomere zu unterscheiden, deren Lösungsgleichgewichte sich bei den Haloidsalzen mit Zunahme der assoziierend wirkenden Natur der Lösungsmittel, der Atomgewichte der Halogene, sowie mit Zunahme der

Tafel XII.



Konzentration und Temperatur zugunsten der stark absorbierenden Formen verschieben. In der Pyridinreihe herrschen die schwächer absorbierenden Salze, in der Acridinreihe, namentlich in Lösungen, die stärker absorbierenden Formen vor. Chinolinsalze zeigen ein mittleres Verhalten. Auch Kotarnin- und Neokotarninsalze bestehen in Chromoisomeren. Die Lösungen der ersteren enthalten wegen ihrer optischen Konstanz praktisch nur eine einzige Art der Chromoisomeren.

Die chromoisomeren Ammoniumsalze können ungezwungen nur als Valenzisomere nach A. Werner aufgefaßt werden. Danach sind alle Ammoniumionen an sich von nicht symmetrischer Konstitution; von den vier am Stickstoff gebundenen Gruppen ist eine anders als die drei übrigen, nämlich nur mit Nebenvalenz, am Stickstoff fixiert. Diese

bindet das Anion; daher sind auch die Ammoniumsalze von nicht symmetrischer Konstitution und bei Verschiedenheit der am Stickstoff gebundenen Gruppen in verschiedenen Valenzisomeren möglich. Dieselben sind in den chromoisomeren Ammoniumsalzen verwirklicht. Die beiden chromoisomeren Reihen der Pyridoniumsalze erhalten danach (in abgekürzter Schreibweise) die Formeln $C_5H_5 \equiv N \ldots R - X$ und $X - C_5H_5 \equiv N - R$. Die chromoisomeren Acridoniumsalze existieren in drei Reihen, weil das Anion zufolge der Struktur der Acridonium-

$$\text{ionen}\quad (2)\,C_6H_4 \overset{\overset{(3)}{C.R}}{\underset{\underset{R\,(1)}{\overset{\cdot}{N}}}{<\!|\!>}} C_6H_4\,(2)$$

an drei verschiedenen Stellen fixiert werden kann. Bei den chromoisomeren Kotarnin- und Neokotarninsalzen übernimmt die Doppelbindung die Funktion der ungesättigten Kohlenstoffringe.

In der Pyridinreihe entsprechen die stabileren, pyridinähnlich schwach absorbierenden Salze der Formel $C_5H_5 \equiv N \ldots R{-}X$ mit unverändertem Pyridinring, die stärker und viel ausgesprochener selektiv absorbierenden Salze der Formel X — ⟨ring⟩ N — R mit einem nach Art der Carboniumsalze chinonähnlich veränderten Pyridinring. Erstere können als benzoide, letztere als chinoide Salze bezeichnet werden. Ähnliches gilt für Chinolin- und Isochinolinsalze. Von den drei Acridinsalzen sind wohl die gelben Salze benzoid, fixieren also das Anion am Wasserstoff bezw. Methyl, und die roten und grünen Salze chinoid, fixieren also das Anion an einem der zwei verschiedenen Kohlenstoffringe. Die chinoiden valenzisomeren Salze werden gegenüber den benzoiden Salzen um so mehr begünstigt, je ungesättigter die mit dem Ammoniumstickstoff verbundenen Ringe werden. Sie sind daher in der Pyridinreihe selten, in der Chinolinreihe etwas häufiger, in der Acridinreihe am häufigsten. Danach können die Stabilitätsverhältnisse der valenzisomeren Salze und die Veränderungen ihrer Lösungsgleichgewichte durch chemische und physikalische Einflüsse schematisch so dargestellt werden:

Normale oder benzoide Salze farblos oder schwach farbig	← Pyridin Chinolin Acridin → ← Chlorid Bromid Jodid →	Abnorme oder chinoide Salze stark farbig
⟨ring⟩ N . . R — X	← H_2O C_2H_6O $C_5H_{12}O$ $CHCl_3$ →	X — ⟨ring⟩ N — R
Lösungen schwach und einfach absorbierend	← Verdünnung Konzentration → ← Abkühlung Erwärmung →	Lösungen stark selektiv absorbierend

241. L. Oldenberg: Über Hydromorphin.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Juni 1911.)

Während von den meisten wichtigeren Alkaloiden, soweit sie Doppelbindungen enthalten, die entsprechenden Hydroderivate teils natürlich vorkommend aufgefunden, teils synthetisch dargestellt sind, kennt man in der Morphingruppe bisher nur ein solches hydriertes Derivat, das von Freund[1]) aus Thebain durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnene Dihydrothebain. Dagegen haben die vom Tetrahydrophenanthren-Kern abgeleiteten Alkaloide Morphin und Kodein sich bisher allen Reduktionsversuchen gegenüber widerstandsfähig gezeigt. Nach den Erfolgen, die neuerdings mit dem von Paal[2]) angegebenen Verfahren — Auflösung von Doppelbindungen mit Hilfe von molekularem Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium als Katalysator — von Skita[3]), Kötz und Rosenbusch[4]) und vor allem von Wallach[5]) erzielt worden sind, war es von Interesse, diese neue Methode auch bei dem Morphin zu versuchen. Bei der Untersuchung des Hydromorphins war außer den chemischen Gesichtspunkten auch noch die Frage nach dem physiologischen Verhalten dieses neuen Körpers insofern von Bedeutung, als durch Versuche in dieser Richtung nunmehr feststellbar ist, ob die einzige wirkliche Doppelbindung im Molekül (von den Doppelbindungen des einen Benzolkernes abgesehen) mit die physiologische Wirkung des Morphins bedingt oder nicht.

Die Reduktion des Morphins nach Paal verläuft äußerst glatt; beispielsweise nahm 1 g Morphinchlorhydrat (mit $3 H_2O$) in etwa 2 Min. 63 ccm Wasserstoff auf (ber. für 2 Atome Wasserstoff 63.8 ccm), und auch nach längerem Schütteln war keine weitere nennenswerte Absorption bemerkbar. Unter Zugrundelegung der Pyridin-Formel von Pschorr[6]) kann es als sicher gelten, daß die zwei Atome Wasserstoff zur Aufhebung der einen isolierten Doppelbindung im Isochinolinkern (zwischen den Kohlenstoffatomen 11 und 12) gedient haben;

---

[1]) B. **32**, 192 [1899].

[2]) B. **37**, 124 [1904]; **38**, 1388, 1394, 1398, 1406, 2414 [1905]; **40**, 1392, 2201, 2209 [1907]; **41**, 805, 818, 2273, 2282 [1908]; **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909]; **44**, 1013 [1911]. D. R.-P. Nr. 230724; C. **1911**, I, 522.

[3]) B. **42**, 1627 [1909]. [4]) B. **44**, 464 [1911].

[5]) Mitteil. d. K. Gesellsch. d. Wissensch., Göttingen, Okt. **1910**, S. 517; A. **381**, 51 [1911].

[6]) B. **35**, 4382 [1902]; **40**, 1995 [1907].

gegen die einzige andere Möglichkeit, nämlich Aufsprengung des Furanringes unter Bildung einer dritten Hydroxylgruppe, spricht außer der Geschwindigkeit, mit der die Reduktion erfolgt, auch die Tatsache, daß eine Aufspaltung einer solchen ätherartigen Bindung nach Paal noch nie beobachtet ist.

Experimentelles.

0.1 g Palladium (nach Paal-Amberger) wurde in 10 ccm Wasser gelöst und bis zur Sättigung mit Wasserstoff geschüttelt; dann wurden 10 g Morphinchlorhydrat, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$ (Merck), in 250 ccm Wasser gelöst, zugegeben und das Gefäß weiter geschüttelt, bis die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert war. Trotzdem die Lösung ganz neutral reagierte, schied sich doch bei längerem Stehenlassen das Palladium teilweise in ganz feinen Flocken aus; um sowohl das ausgeflockte wie das noch in Lösung befindliche Palladium quantitativ zu entfernen, habe ich Ultrafiltration durch Kollodium angewandt. Nachdem Absaugen mit Hilfe einer Nutsche sich wegen der zu geringen wirksamen Oberfläche des Filters nicht bewährt hatte, wurde die von Malfitano[1] angegebene Anordnung — Kollodiumsäckchen mit aufgesetztem Steigrohr — mit gutem Erfolge benutzt; auf diese Weise konnten in einer Nacht bei Anwendung eines Kollodiumsäckchens in Reagensglasform und einer Flüssigkeitssäule von 2 m Höhe etwa 500 ccm filtriert und ein ganz wasserklares Filtrat gewonnen werden. Die letzten 20—30 ccm wurden dann auf der Nutsche mit Hilfe der Pumpe abgesaugt. Zu dem in einem Rundkolben befindlichen Filtrat, aus dem natürlich das Chlorhydrat des Hydromorphins leicht direkt zu gewinnen ist, wurde zur Isolierung des freien Hydromorphins die berechnete Menge Natriumcarbonat zugegeben; in kurzer Zeit schied sich die Base in Gestalt von feinen, fast farblosen Nadeln ab. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Der noch in Lösung befindliche Rest des Hydromorphins konnte aus dem Filtrat gewonnen werden, indem dasselbe auf dem Wasserbade im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Entfernung des Natriumchlorids mit wenig Wasser gewaschen wurde.

Aus heißem, verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol krystallisiert das Hydromorphin in ganz feinen, farblosen Nadeln aus, die bei 155—157° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie auch bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator nicht verlieren.

[1]) G. Malfitano, C. r. **139**, 1221 [1904]. Genauer beschrieben von A. Cotton und H. Mouton: Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, S. 117—118. R. S. Lillie, Amer. Journal of Physiol. **20**, 127 [1907].

Aus heißem Aceton oder viel heißem Chloroform wird das Hydromorphin in ziemlich großen Prismen, aus viel heißem Benzol in mikroskopischen Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. Es hat denselben bitteren Nachgeschmack wie Morphin und gibt die Reaktionen mit Ferrichlorid, nach Fröhde, Husemann, Marquis in gleicher Weise. Silbernitrat wird momentan reduziert.

0.1814 g Sbst.: 0.4454 g CO_2, 0.1206 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_3.H_2O$. Ber. C 67.29, H 6.99.
$C_{17}H_{21}NO_3.H_2O$. » » 66.85, » 7.59.
Gef. » 66.96, » 7.44.

Im Wasserstoffstrom 2 Stunden auf 120° erhitzt, verloren 0.2342 g Sbst. 0.0153 g H_2O. Ber. für 1 H_2O: 0.0137 g.

Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde feingepulvertes Hydromorphin mit der berechneten Menge $^1/_{10}$-*n*. HCl bis zur Lösung erwärmt und das überschüssige Wasser im Vakuumexsiccator bis zur beginnenden Krystallisation vertrieben. Das Salz wurde so in mikroskopischen Prismen erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind und scheinbar kein Krystallwasser enthalten:

Wasserbestimmung der lufttrocknen Substanz:

0.4960 g Sbst.: 0.0009 g = 0.182 %.
0.5082 » » 0.0020 » = 0.394 %.
Ber. für 1 H_2O 5.27 %.

Chlortitration der entwässerten Substanz:

0.2007 g Sbst.: 6.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silbernitrat.

$C_{17}H_{21}NO_3$, HCl. Ber. Cl 10.95. Gef. Cl 11.13.

Das in gleicher Weise gewonnene Sulfat $(HM)_2, H_2SO_4 + n H_2O$ kam beim Einengen der Lösung immer ölig heraus und wurde erst nach längerem Digerieren mit warmem Aceton fest; indessen waren auch unter dem Mikroskop keine einheitlichen Krystalle erkennbar.

Die bisherigen Versuche über die physiologischen Eigenschaften haben ergeben, daß die narkotische Wirkung des Morphins durch die Reduktion nicht aufgehoben ist.

Über weitere Untersuchung des Hydromorphins, ferner über Reduktion des Kodeins und Thebains, sowie über die physiologischen Eigenschaften dieser Körper wird berichtet werden.

Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

242. Alfred Stock und Herbert Blumenthal: Der Tellurkohlenstoff, CTe_2.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1911.)

Beim Suchen nach einer schwefelkohlenstoff-löslichen Form des Tellurs stießen wir auf den bisher unbekannten Tellurkohlenstoff, CTe_2, eine höchst unbeständige Verbindung.

Wir beabsichtigten, das früher für die Darstellung des gelben Arsens benutzte Verfahren, die Erzeugung eines Lichtbogens zwischen Arsenelektroden unter Schwefelkohlenstoff[1]), für die Gewinnung unbeständiger Formen noch anderer Elemente nutzbar zu machen. Die Elemente, welche zur Untersuchung gelangten, dienten als Material für die Elektroden oder wenigstens für die eine von diesen; als zweite Elektrode ließ sich meist Acheson-Graphit verwenden. Die Hitze des Lichtbogens bringt das Elektrodenmaterial zur Verdampfung; der Schwefelkohlenstoff kühlt die Dämpfe sofort ab, und es gelingt so in manchen Fällen, Produkte zu fassen, welche man für gewöhnlich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht erhalten kann. Den Lichtbogen ersetzten wir gelegentlich durch starke Induktionsfunken.

Zunächst überzeugten wir uns, daß bei Anwendung schwer verdampfender Elektroden, z. B. aus Graphit und Aluminium, der Schwefelkohlenstoff selbst nur eine sehr langsame Zersetzung erfährt. Dabei bilden sich keine gasförmigen Substanzen, insbesondere nicht das so viel gesuchte Kohlenstoffmonosulfid. Antimonelektroden verdampfen sehr schnell. Bei geeigneter Versuchsanordnung, deren Beschreibung später erfolgen soll, schlägt sich die Hauptmenge des Antimons als schwarze Modifikation nieder, der Kügelchen von metallischem Antimon beigemengt sind. Das intensiv schwarze Präparat wandelt sich in trocknem Zustande bei gelindem Erhitzen unter Wärmeabgabe in graues metallisches Antimon um.

Ähnlich verhält sich das Tellur. Es verdampft im Lichtbogen unter Schwefelkohlenstoff sehr rasch und kondensiert sich großenteils in Form eines feinen schwarzen Pulvers, welches von den gröberen Teilen des grau-metallischen Restes durch Abschlämmen zu trennen ist. Auch dieses schwarze Tellur geht bei schwachem Erwärmen schon bei etwa 60° unter plötzlicher Erhitzung in die gewöhnliche metallische Modifikation über. Höchst wahrscheinlich ist es identisch mit dem amorphen Tellur, welches bei gewissen Fällungen des Tellurs

[1]) Stock und Siebert, B. 38, 966 [1905].

aus seinen Lösungen erhalten werden kann und dessen Energiegehalt nach den thermochemischen Messungen Berthelots und Fabres denjenigen des gewöhnlichen Tellurs wesentlich übertrifft.

Wir benutzten bei unseren Versuchen, um die große Verdampfungsgeschwindigkeit des Tellurs nach Möglichkeit zu verkleinern, eine Tellurkathode und eine Graphitanode. Es zeigte sich, daß dabei auch kleine Mengen Tellur vom Schwefelkohlenstoff gelöst wurden. Letzterer nahm einen stechenden Geruch an, erwies sich nach dem Abfiltrieren des Ungelösten als gelb bis braunrot gefärbt und hinterließ beim Eindampfen einen braunen, sich sofort schwärzenden Rückstand, der aus Tellur, Schwefel und Kohlenstoff bestand. Besonders charakteristisch war die Lichtempfindlichkeit der Schwefelkohlenstofflösung. Wenn man letztere dem Tageslicht aussetzte, begann sie bald, in der Sonne augenblicklich, einen schwarzen Niederschlag auszuscheiden. Im Dunkeln konnte sie augenscheinlich ohne Zersetzung konzentriert werden. Was sie enthielt, vermochten wir zunächst nicht festzustellen. Weder durch Abkühlung, noch durch Zusatz andrer Flüssigkeiten ließ sich daraus etwas ausfällen. Der Rückstand, welcher beim Eindampfen hinterblieb, zerfiel ersichtlich sogleich unter Schwärzung. Die gelösten Substanzen konnten elementares Tellur und Verbindungen des letzteren mit Schwefel und Kohlenstoff sein.

Der stechende Geruch der Schwefelkohlenstofflösung bewies schon, daß flüchtige Stoffe darin waren. Es zeigte sich in der Tat, daß beim Destillieren der Flüssigkeit nicht reiner Schwefelkohlenstoff, sondern auch, allerdings in winziger Menge, eine tellurhaltige Substanz überging. Die destillierte Lösung war gelb gefärbt, roch stechend und lieferte im Licht einen schwarzen Niederschlag. Sie verhielt sich hierin also genau so, wie die noch nicht destillierte Lösung. Damit war ein Weg gegeben, einen Teil des ursprünglich im Schwefelkohlenstoff Gelösten in reiner Form abzutrennen und zu prüfen.

Wir stellten eine größere Menge der destillierten Lösung her. 45 g Tellur wurden unter 300 ccm Schwefelkohlenstoff bei guter Kühlung mit einer Kältemischung im Lichtbogen verdampft. Die Anode aus Acheson-Graphit war 10 mm dick, die Tellurkathoden, von denen mehrere Stücke verbraucht wurden, waren 5 mm stark. Es wurde sorgfältig gereinigter und mit Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelkohlenstoff verwendet. Als Stromquelle diente eine 110 Volt-Leitung mit vorgeschaltetem Widerstand. Die Stromstärke schwankte bei etwa 30 Volt Klemmenspannung während des drei Stunden erfordernden Versuches zwischen $2^1/_2$ und 3 Ampere. Nachdem alles Tellur verdampft war, wurde die gelbe Lösung filtriert und auf dem Wasserbade auf 50 ccm eingeengt. Diese und die folgenden

Operationen nahmen wir bei schwacher künstlicher Beleuchtung vor. Die Lösung wurde in einem Kölbchen über freier Flamme noch weiter, bis auf etwa 10 ccm, eingedampft und der Destillation im Schwefelkohlenstoff-Dampfstrom unterworfen. Zur Verbindung der einzelnen Teile des hierzu notwendigen Apparates dienten ausschließlich Schliffe. Das Volumen der Lösung blieb während der Destillation auf etwa 10 ccm, was sich durch Regelung des Heizflämmchens leicht erreichen ließ. Die Destillation wurde unterbrochen, als ungefähr 1 l Destillat übergegangen war. Die zurückbleibende dunkelbraune Lösung war stark zersetzt; das Kölbchen hatte sich mit einem metallisch glänzenden Spiegel überzogen.

Das Destillat enthielt, wie aus den weiteren Versuchen hervorging, nur sehr wenig, nämlich ungefähr 0.03 %, von der gelösten Tellurverbindung. Seine Farbe war goldgelb, etwa gleich derjenigen einer $^1/_4$-normalen Kaliumdichromatlösung. Es wurde auf dem Wasserbade auf $^1/_{10}$ seines Volumens eingedampft. Hierbei destillierte anfangs fast reiner Schwefelkohlenstoff, zuletzt wieder gelbe Lösung ab.

Trotz heißen Bemühens wollte es uns auch bei dieser durch Destillation gereinigten Lösung nicht gelingen, die darin befindliche Tellurverbindung zu isolieren, und wir mußten uns darauf beschränken, deren Natur auf andre Weise zu ermitteln. Einfaches Eindampfen der Lösung und Analysieren des Rückstandes war hierfür wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der gelösten Substanz nicht geeignet. Wir versuchten dann, die letztere in der Lösung durch Sonnenlicht zu zersetzen und danach den Verdampfungsrückstand zu analysieren. Auch so gelangten wir nicht zum Ziele, weil die Einwirkung des Lichtes nachließ, sobald die Schwärzung der Lösung begonnen hatte, und weil auch der Schwefelkohlenstoff selbst durch die Sonnenstrahlung so schnell verändert wurde, daß keine eindeutigen Analysenresultate zu erhoffen waren. Da half uns die Beobachtung, daß die gelbe Tellurverbindung durch längeres Erwärmen der Schwefelkohlenstofflösung auf 150—200° vollständig zersetzt werden kann, ohne daß dabei der Schwefelkohlenstoff merklich zerfällt.

Wir erhitzten also die Lösung im evakuierten Einschlußrohr 48 Stunden lang auf ungefähr 175°. Danach hatte sich im Rohr, größtenteils als Spiegel, ein grauschwarzer Niederschlag abgeschieden, während die Flüssigkeit nunmehr reiner, entfärbter Schwefelkohlenstoff war, der beim Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand hinterließ. Der dunkle Niederschlag bestand aus Tellur und Kohlenstoff; jenes löste sich sofort in kalter verdünnter Salpetersäure, während die Kohle zurückblieb. Schwefel war in dem Rückstand nur in ganz geringer Menge (unter 1 %) enthalten. Die gelbe flüchtige Tellurverbindung war also ein Tellurkohlenstoff.

Über ihre quantitative Zusammensetzung gab uns folgender Versuch Aufschluß. Wir zersetzten etwa 20 ccm der gelben Lösung im Einschlußrohr durch 48-stündiges Erhitzen auf 180—200°. Nach dem Öffnen des Rohres gossen wir den Schwefelkohlenstoff von dem schweren dunklen Niederschlag ab, filtrierten ihn und verdampften ihn im Vakuum zur Trockne. Er hinterließ weniger als 1 mg rötlich gefärbten Rückstand. Der dunkle Niederschlag wurde aus dem Rohre entfernt und bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit. Es waren 69.0 mg, welche wir nun im vollständigen Vakuum erhitzten. Wir brachten sie in ein auf einer Seite geschlossenes Jena-Rohr, dessen Mündung mit einem in flüssiger Luft gekühlten U-Rohr und durch dieses mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Sobald alles Gas entfernt war, erwärmten wir die Substanz allmählich mittels eines Aluminiumblockes. Es bildete sich bald ein schwacher, hauchartiger, weißer Beschlag an der obersten kalten Stelle des U-Rohres. Als 300° erreicht waren, setzte sich am kühlen Teil des Jena-Rohres ein dünnes, gelblichweißes Sublimat ab, welches durch leichtes Fächeln mit einer Bunsen-Flamme weiter von dem heißen Rohrteil entfernt wurde. Schließlich erschien dicht am letzteren bei einer Temperatur des Aluminiumblockes von 400° ein dicker Ring von krystallinischem Tellur. Nachdem die Wärme noch eine Zeitlang bis auf 600° gesteigert worden war, unterbrachen wir die Erhitzung. Von der ursprünglichen Substanz, die während des Erwärmens nur ganz geringfügige Mengen Gas abgab, war jetzt der Kohlenstoff in Form tiefschwarzer leichter Teilchen zurückgeblieben, welche die frühere Gestalt bewahrt hatten.

Der weiße Hauch im U-Rohr erwies sich beim Entfernen der flüssigen Luft als etwas Schwefelkohlenstoff, den die feinverteilte dunkle Substanz noch zurückgehalten hatte: er schmolz bei etwa —100° zu einigen winzigen Tröpfchen und verdampfte gleich danach. Das Jena-Rohr wurde, nachdem der Apparat erkaltet und mit Luft gefüllt war, in drei Teile zerschnitten, so daß der kohlenstoffhaltige Rückstand, das metallische Tellur und das weißliche Sublimat von einander getrennt und einzeln zur Wägung gebracht werden konnten. Das helle Sublimat wog nur 0.7 mg; es bestand aus Tellurdioxyd und wenig Schwefel. Ersteres war offenbar durch geringfügige oberflächliche Oxydation des Tellurs während dessen Isolierung gebildet worden. Das Gewicht des Tellursublimates betrug 60.9 mg; das Tellur löste sich in kalter verdünnter Salpetersäure vollständig auf. Der Kohlerückstand endlich wog 4.9 mg. Als Differenz der Gewichtsummen aller einzeln gewogenen Bestandteile gegenüber dem Gewicht der angewandten Substanz ergibt sich 69.0 — (60.9 + 4.9 + 0.7) = 2.5 mg. Soviel wog der Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der

flüssigen Luft kondensiert hatte. Der Kohlenstoffrückstand (4.9 mg) wurde im Schiffchen mit Sauerstoff verbrannt. Er verschwand unter hellem Aufglühen vollständig[1]). Ein hierbei zu beobachtender feiner Nebel zeigte, daß der Kohlenstoff noch etwas Tellur enthalten hatte. Das bei der Oxydation entstehende Kohlendioxyd wurde in einem Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen. Sein Gewicht betrug 12.1 mg[2]). Den 12.1 mg Kohlendioxyd entsprechen 3.3 mg Kohlenstoff. Das Ergebnis dieser Analyse war also, daß in dem dunklen Niederschlag, und daher auch in der ursprünglich im Schwefelkohlenstoff gelösten gelben Tellurverbindung, auf etwa 61 mg Tellur 3.3 mg Kohlenstoff[3]) kamen. Nach der Formel CTe_2 wären 2.9 mg Kohlenstoff zu erwarten.

Eine zweite Analyse führten wir im übrigen ebenso aus wie die erste, erhitzten aber den Kohlerückstand im Vakuum einige Zeit auf Dunkelrotglut, um ihn möglichst vollständig von Tellur zu befreien, und nahmen die Verbrennung des Kohlenstoffs sehr langsam und in einem besonders langen Rohre vor, damit kein Telluroxyd in das Natronkalkrohr gelangte. Dies wurde erreicht: das Oxyd setzte sich als feiner Beschlag im Verbrennungsrohr ab. Das höhere Erwärmen des tellurhaltigen Kohlenstoffs aber hatte nicht den gewünschten Erfolg, denn von der Kohle war trotzdem noch Tellur zurückgehalten worden.

Wir fanden folgende Zahlenwerte:

Rückstand nach dem Verdampfen des filtrierten Schwefelkohlenstoffs	0.7 mg,
Gewicht der für die Analyse verwendeten schwarzen Substanz . .	79.9 » ,
Gewicht des Tellursublimats	72.0 » ,
Gewicht des Tellurdioxydbeschlages	0.6 » ,
Gewicht des kohlenstoffhaltigen Rückstandes	5.3 » .

Von den angewandten 79.9 mg Substanz wurden also 72.0 + 0.6 + 5.3 = 77.9 mg wieder zur Wägung gebracht. Die übrigen 2.0 mg kamen auf Rechnung des Schwefelkohlenstoffs, welcher sich, wie bei der ersten Analyse, in der gekühlten Vorlage kondensiert hatte.

---

[1]) Im Schiffchen fand sich später nur ein Rest von 0.3 mg Gewicht vor.

[2]) Tatsächlich etwas (vielleicht 1 mg) weniger, weil auch ein wenig Tellurdioxyd vom Natronkalk aufgenommen worden sein muß.

[3]) In Wirklichkeit wegen des geringen, durch die Absorption des Tellurdioxyds entstandenen Fehlers einige Zehntel Milligramm weniger. Den 61 mg Tellur müßte eigentlich noch das als Tellurdioxyd gewogene und das von der Kohle zurückgehaltene Tellur zugerechnet werden. Das Resultat ändert sich dadurch nicht wesentlich. Bei der folgenden Analyse wird diese Korrektur berücksichtigt.

Bei der Verbrennung des kohlenstoffhaltigen Rückstandes entstanden 12.8 mg Kohlendioxyd, welche 3.5 mg Kohlenstoff entsprechen. Im Schiffchen blieb diesmal kein wägbarer Rückstand. Nimmt man unter Berücksichtigung der kleinen Mengen Tellur, welche sich als Tellurdioxyd verflüchtigten und welche von der Kohle zurückgehalten wurden, an, daß insgesamt 74 mg Tellur vorhanden waren, so mußten bei Zugrundelegung der Formel CTe_2 für die Berechnung 3.5 mg Kohlenstoff, d. i. genau die tatsächlich beobachtete Menge, gefunden werden.

Nach diesen Bestimmungen unterliegt es keinem Zweifel, daß der von uns aufgefundene Tellurkohlenstoff die dem Schwefelkohlenstoff entsprechende Verbindung CTe_2 ist.

Der Tellurkohlenstoff unterscheidet sich vom Schwefelkohlenstoff scharf durch seine außerordentliche Unbeständigkeit. Auch in reiner Schwefelkohlenstofflösung zerfällt er bei Belichtung in seine Elemente. Dampft man die sehr intensiv gelb bis braunrot gefärbte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur schnell ein, so hinterbleibt eine zähe braune Masse, welche sich zum kleinen Teil wieder mit gelber Farbe in Schwefelkohlenstoff löst, wenn man sie sofort damit übergießt, sonst aber in wenigen Sekunden fest wird und sich sammetschwarz färbt, indem sie in Kohlenstoff und die schwarze Form des Tellurs übergeht. Erwärmt man das so veränderte Produkt ein wenig oder zerdrückt es auch nur, so wandelt sich das schwarze Tellur unter Selbsterhitzung in metallisches graues Tellur um. Die Löslichkeit des Tellurkohlenstoffs in Schwefelkohlenstoff und in anderen organischen Lösungsmitteln scheint sehr groß zu sein. Erst konzentriertere Schwefelkohlenstofflösungen, die mehrere Prozent Tellurkohlenstoff enthalten, lassen beim Abkühlen auf — 100° einen kleinen Teil des Gelösten als glitzernde braune Kryställchen ausfallen, welche bei geringer Erwärmung sogleich wieder verschwinden. Der Tellurkohlenstoff hat einen unerträglich stechenden Geruch und reizt die Schleimhäute aufs äußerste. Auch die ganz verdünnten Lösungen mit weniger als 0.1 % Gehalt riechen noch überaus stechend, daneben etwas knoblauchartig. Man muß beim Umgehen mit der Verbindung vorsichtig sein, denn kurzes Riechen an einer etwas stärkeren Lösung genügt, um dem Atem für mehrere Tage einen intensiven Knoblauchduft zu verleihen, eine Erscheinung, welche ja allgemein durch die Einführung von Tellurverbindungen in den menschlichen oder tierischen Körper hervorgerufen wird und sich durch die Bildung flüchtiger Telluralkylverbindungen erklären soll[1]).

---

[1]) Vergl. L. D. Mead und W. J. Gies, The American Journal of Physiology 5, 104 [1901].

Der Tellurkohlenstoff scheint dem bisher noch sehr schlecht bekannten, nur in ganz verdünnter Lösung hergestellten Selenkohlenstoff CSe_2 [1]) in mancher Beziehung ähnlich zu sein. Auch dieser hat einen stechenden, bei großer Verdünnung rettigartigen Geruch und dürfte nach einigen gelegentlichen Bemerkungen seines Entdeckers Rathke ebenfalls ziemlich zersetzlich sein. Hierüber, wie über manche andere, die neue Tellurverbindung betreffende Fragen wird hoffentlich die Fortsetzung dieser Untersuchung Aufschluß geben. Es ist auch zu prüfen, ob die zunächst entstehende Schwefelkohlenstofflösung nicht noch andere Produkte enthält als den Tellurkohlenstoff CTe_2.

243. R. Stoermer und C. Friemel: Über die Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid und die Konstitution des Wernerschen »Oxyphenyl-cumarans«.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

Die vor einigen Jahren von A. Werner [2]) durch Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid gewonnene und als 2-Oxyphenyl-cumaran, $C_6H_4 \overset{O}{<>} \underset{CH.C_6H_4.OH}{CH_2}$, angesprochene Verbindung schien ein geeignetes Material, um daraus durch Oxydation zu der bisher unbekannten und auf anderem Wege anscheinend nicht darstellbaren Hydro-isocumarilsäure (Cumaran-2-carbonsäure) zu gelangen. Nach freundlicher Erlaubnis des Entdeckers der fraglichen Verbindung hat zuerst Hr. Voigt im hiesigen Institut eine Untersuchung derselben in der genannten Richtung ausgeführt, die dann von uns fortgesetzt wurde, aber zu ganz anderen als den erwarteten Ergebnissen geführt hat.

Die bei der Oxydation zu erwartende Hydro-isocumarilsäure sollte sich nach der bekannten Curtiusschen Reaktionsfolge [3]) in das schon von Stoermer und König [4]) dargestellte Urethyl-cumaran,

$$C_6H_4 \overset{O}{<>} \underset{CH.NH.COOC_2H_5}{CH_2},$$

[1]) B. Rathke, A. **152**, 199 [1869]; A. von Bartal, Ch. Z. **30**, 1044 [1906]. Die Formel ist durch Überführung der Verbindung in Substanzen sichergestellt, welche den Xanthogenaten entsprechen.

[2]) B. **39**, 27 [1906]. [3]) J. pr. [2] **50**, 275 [1894]; **52**, 214 [1895].

[4]) B. **39**, 497 [1906].

verwandeln lassen, was sich jedoch auf keine Weise erreichen ließ. Die Identifizierung hätte auch gelingen können, wenn das aus dem Azid der Säure durch Erhitzen erhältliche Isocyanat[1]) sich mit Anilin zu dem ebenfalls bekannten Cumaranyl-phenyl-harnstoff[2]) vereinigen ließ. Da aber der bei dieser Reaktion erhaltene Harnstoff ganz andere Eigenschaften aufwies, so tauchten Zweifel an der Richtigkeit der Wernerschen Formulierung auf, die sehr wesentlich verstärkt wurden, als bei der Aufspaltung des »Oxyphenyl-cumarans« mit alkoholischem Kali nach Stoermer und Kippe[3]), wonach analog der Spaltung des 2-Phenyl-cumarans,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}O\\ \\ CH.C_6H_5\end{matrix}\right>CH_2 \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\ C(C_6H_5):CH_2\end{matrix}\right.,$$

o,p-Dioxy-diphenyläthylen erhalten werden mußte, ein ganz anderer als der erwartete, inzwischen von Hildebrandt[4]) dargestellte Körper, gewonnen wurde.

Die weitere Untersuchung der Wernerschen Verbindung ergab nun, daß darin eine ungesättigte Substanz vorlag, da ihr Methyläther[5]) in Acetonlösung Permanganat entfärbte, glatt zwei Atome Brom addierte und durch nascierenden Wasserstoff in ein Dihydroderivat überging. Danach konnte angenommen werden, daß die Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid in der ersten Phase geradeso verlaufen war, und daß auch hier dieselbe Reaktionsfähigkeit des (zum Benzolkern) α-ständigen Bromatoms vorlag, wie es Werner für die Einwirkung von Alkoholen auf das Dibromid angegeben hatte, und daß weiter unter der Einwirkung des reichlich abgespaltenen Bromwasserstoffs eine Entalkylierung und sodann eine Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff eingetreten war:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}OCH_3\\ CHBr.CHBr.COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5.OH$$

$$= C_6H_4\left<\begin{matrix}OCH_3\\ CH(OC_6H_5).CHBr.COOH\end{matrix}\right. + HBr \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\ C(OC_6H_5):CH_2\end{matrix}\right.$$
$$+ CO_2 + CH_3Br.$$

War die Auffassung des fraglichen Körpers als *o*-Oxy-α-phenoxy-styrol richtig, so mußte die durch die vorgenommene Oxydation in nicht sehr großer Menge erhaltene Säure α-Phenoxy-acrylsäure,

$$C_6H_4(OH).C(OC_6H_5):CH_2 \longrightarrow COOH.C(OC_6H_5):CH_2,$$

[1]) R. Stoermer, B. **42**, 3133 [1909]; G. Schröter, B. **42**, 2336 [1909].
[2]) B. **39**, 498 [1906]. [3]) B. **36**, 3992 [1903].
[4]) Dissert., Rostock 1906, S. 19. [5]) Werner, B. **39**, 32 [1906].

also auffallenderweise eine ungesättigte Säure sein, was das Verhalten gegen Permanganat in der Tat zu bestätigen schien, womit aber allerdings nicht in Einklang zu bringen war, daß die Säure jeder Reduktion zu der gesättigten α-Phenoxy-propionsäure hartnäckig widerstand.

Wir wünschten nun zunächst zu sehen, zu was für einer Säure man gelangte, wenn man das reduzierte, also um zwei Wasserstoffatome reichere Styrol oxydierte. Die Reduktion, die Voigt bei Anwendung von Natrium und Alkohol in keiner Weise gelungen war, gelang uns schließlich mittels Natrium und Amylalkohol, allerdings erst unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, und bei der Oxydation des reduzierten Produktes erhielten wir nun in guter Ausbeute eine gesättigte Säure, die mit der α-Phenoxypropionsäure nicht identisch war.

Zieht man die andere Möglichkeit, daß der Phenoxy-Rest sich in ω-Stellung befinde, in Betracht, so mußte die erhaltene Säure β-Phenoxy-propionsäure sein, eine Annahme, die aber wiederum durch Vergleich der Säure (vom Schmp. 101°) mit synthetischer β-Phenoxy-propionsäure nicht bestätigt werden konnte. An sich war auch die Stellung des Phenoxy-Restes in der ω-Stellung deshalb unwahrscheinlich, weil ω-Phenoxy-styrole durch Natrium und Alkohol glatt in Phenole und Äthylbenzol gespalten werden[1]).

Hierbei wurde bemerkt, daß die durch Oxydation des ungesättigten Styrols erhaltene Säure von Voigt in jeder Beziehung identisch war mit der durch Oxydation der gesättigten Verbindung erhaltenen vom Schmp. 101°, wie Aussehen, Verhalten und Mischprobe bewies, und es stellte sich weiter heraus, daß die von Voigt nur in kleiner Menge erhaltene Säure in ganz reinem Zustande sich gegen Permanganat als völlig gesättigt erwies, also keine Acrylsäure sein konnte. Diese Tatsache vermochte unsere Formulierung des Wernerschen Körpers in keiner Weise zu erklären, und eine Phenoxy-Gruppe konnte in der Verbindung nicht enthalten sein.

Wir stellten nun die Zahl der Hydroxylgruppen fest, was mit Hilfe von *p*-Nitrobenzoylchlorid unschwer gelang, und fanden in dem »Styrol« wie in der Hydroverbindung nur je eine Hydroxylgruppe, eine Tatsache, die wieder gegen die Wernersche Formel sprach, da bei der Reduktion des »Oxyphenyl-cumarans« zwei Hydroxylgruppen hätten entstehen müssen:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH.C_6H_4.OH \end{matrix} \right\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH.C_6H_4.OH \end{matrix} \right. \diagup CH_3$$

---

[1]) Stoermer und Biesenbach, B. 38, 1964 [1905].

Erschwert wurde die Erkennung der wahren Natur der Verbindung einmal dadurch, daß die Wernersche Formel $C_{14}H_{12}O_2$ immer als richtig angesehen wurde und weiter im Zusammenhange damit durch die von Werner hervorgehobene Tatsache des Entweichens von Brommethyl, das jedoch in Wirklichkeit nur einer untergeordneten Nebenreaktion entspringt. Rührte das durch den Bromwasserstoff abgespaltene Methyl von der Methylcumarsäure her, dann mußte das Phenol als Phenoxyl-Rest eingetreten sein, eine Annahme, die bereits widerlegt ist, und die andere Möglichkeit, wonach das bei der Entalkylierung entstandene Hydroxyl wieder mit einem Bromatom in Reaktion getreten sein konnte, ergibt die Wernersche Formel, die sich mit der olefinischen Natur der Substanz nicht vereinigen läßt. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß das Brommethyl nur einem kleinen Teil gänzlich weiter veränderter Substanz entstammt, daß das Methoxyl der Säure erhalten geblieben und das Phenol als Oxyphenyl-Rest eingetreten ist. Von den übrig bleibenden Formeln:

1. $C_6H_4<^{OCH_3}_{C(C_6H_4.OH):CH_2}$, 2. $C_6H_4<^{OCH_3}_{CH:CH.C_6H_4.OH}$,

(beide $C_{15}H_{14}O_2$)

scheidet die erste aus, da ihr Methyläther, das *gem-o*-Anisyl-*p*-anisyläthylen, vor kurzem von Hrn. Altgelt[1]) dargestellt, den Schmp. 77° besitzt, während der Wernersche Methyläther bei 93° schmilzt. Die zweite Formel, die wie die erste sich von der Wernerschen empirisch durch den Mehrgehalt einer CH_2-Gruppe unterscheidet, erklärt in einfacher Weise die Bildung derselben Säure durch Oxydation der Verbindung wie seines Reduktionsproduktes, indem der methoxylierte Benzolkern erhalten bleibt. Die Säure vom Schmp. 101° mußte also *o*-Methoxy-benzoesäure sein, und in der Tat ergab die Prüfung, daß diese Säure, für die der Schmp. 99° angegeben wird[2]), aus Ligroin umkrystallisiert, wie unsere Säure bei 101° schmolz und mit dieser keine Depression gab.

Die Formulierung der Verbindung als *o*-Methoxy-*p*-oxy-stilben erforderte ferner, daß bei der Oxydation des Methyläthers neben der *o*-Methoxybenzoesäure auch Anissäure entstände: beide Säuren konnten nunmehr in der Tat mit Leichtigkeit erhalten und identifiziert werden.

Ehe wir zu der Synthese des Stilbens schritten, suchten wir einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu bekommen und fanden, daß das Stilben keineswegs, wie es nach den Angaben Werners scheinen könnte, das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Phenol

[1]) Dissertation, Rostock 1908, S. 29. [2]) Beilstein, II, 1493.

und Methyl-cumarsäure-dibromid darstellt, vielmehr ist die Verbindung nur in kleiner Menge darin vorhanden und bildet sich erst in großer Quantität durch vorsichtigen Zusatz von Alkali oder besser Soda. Der Hauptsache nach spielt sich die Umsetzung zwischen dem Dibromid und Phenol so ab, daß das α-Bromatom der Säure durch den Oxyphenyl-Rest ersetzt wird,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown CHBr.CHBr.COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown CHBr.CH(C_6H_4.OH).COOH\end{matrix},$$

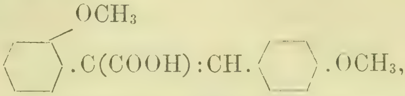
und somit zu einer bromhaltigen Säure, der Methyläther-α-oxyphenyl-β-brom-hydrocumarsäure führt, die sich in einer Ausbeute von 65 % leicht gewinnen läßt. Nur geringe Mengen dieser Säure zersetzen sich bei der Heftigkeit der Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff zu dem Oxystilben, das dann (nach Werner) durch siedendes Wasser entzogen werden kann. Bei weitem die Hauptmenge wird dann erst durch Soda wie die β-halogenierten Säuren zerlegt unter Bildung einer olefinischen Verbindung, eben des *o*-Methoxy-*p*-oxystilbens. Es ist dagegen auf keine Weise möglich, die bromhaltige Säure in die zugehörige Zimtsäure überzuführen, trotz zahlreicher Versuche, die wir in dieser Richtung anstellten. Alkali in den verschiedensten Konzentrationen, Dimethylanilin usw. ruft stets die Bildung einer ätherartigen, bimolekularen Verbindung hervor, die sich zwar auch noch in das Stilben umwandeln, aber niemals in reiner, krystallisierter Form isolieren läßt. Diese amorphe Säure ist anscheinend auch neben der bromhaltigen Säure in dem Kondensationsprodukt von vornherein enthalten und erschwerte anfangs die Reingewinnung des wichtigen bromierten Zwischenproduktes.

Mit der Erkenntnis, daß in dem ersten Einwirkungsprodukt von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid eine α-Oxyphenyl-β-brom-hydrocumarsäure vorliegt, die dann leicht zum Oxystilben führt, ist auch der Satz von Werner[1]), daß durch eine *o*-ständige Alkoxylgruppe die Reaktionsfähigkeit eines dem Benzolkern benachbarten Bromatoms so erhöht wird, daß beim Erwärmen einer solchen Verbindung mit Alkoholen, Phenolen usw. Ersatz des Broms erfolgt, dahin einzuschränken, daß er nur für die Einwirkung von Alkoholen Gültigkeit behält. Dem Phenol gegenüber ist beim Methyl-cumarsäure-dibromid gerade das zum Benzolkern β-ständige Bromatom allein reaktionsfähig, und damit ist die von Werner für Alkohole und Wasser aufgefundene Gesetzmäßigkeit ihrer vollen Allgemeingültigkeit beraubt.

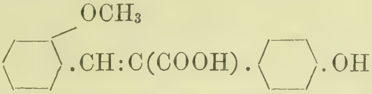
---

[1]) B. 39, 27 [1906].

Um die Konstitution des 2-Methoxy-4'-oxystilbens völlig sicherzustellen, haben wir die Verbindung wie ihren Methyläther auf verschiedene Weise synthetisch dargestellt und konnten die Identität der synthetisch erhaltenen Substanzen mit dem Kondensationsprodukt einwandfrei dartun. Kondensiert man nämlich *o*-Methoxyphenyl-essigsäure mit Anisaldehyd und destilliert die erhaltene Dimethoxy-stilben-carbonsäure,



über Natronkalk, so erhält man den Wernerschen Methyläther vom Schmp. 93°, während andererseits *p*-Oxyphenyl-essigsäure mit Salicylaldehyd-methyläther vereinigt eine Oxy-methoxy-stilbencarbonsäure der Formel



liefert, die, mit Natronkalk erhitzt, allerdings nur in kleiner Menge das 2-Methoxy-4'-oxy-stilben vom Schmp. 149° ergibt, dessen Identität mit dem Wernerschen »Oxyphenylcumaran« sich durch Mischprobe beweisen ließ. Wurde die letztgenannte Säure vorher methyliert, so entstand daraus wieder in guter Ausbeute der Methyläther vom Schmp. 93°.

Es sei noch erwähnt, daß Äthyl-cumarsäure-dibromid, mit Phenol kondensiert, ebenso glatt zunächst eine α-Oxyphenyl-äthyläther-β-bromhydrocumarsäure liefert, die, mit Soda behandelt, glatt in 2-Äthoxy-4'-oxystilben übergeht.

Experimentelles.

2-Methoxy-4'-oxy-stilben aus Methyl-cumarsäure-dibromid und Phenol.

Da für eine genauere Untersuchung des anfänglich noch für »Oxyphenyl-cumaran« gehaltenen Körpers größere Mengen desselben erforderlich waren, so mußte die Wernersche Vorschrift, die nur spärliche Ausbeuten gibt, wesentlich verbessert werden. Wir verfuhren dazu folgendermaßen:

Man mischt gleiche Teile (etwa je 20 g) Methylcumarsäuredibromid[1]) und Phenol und verflüssigt das Gemisch in einer Porzellan-

[1]) Die Gewinnung des Methylcumarsäuredibromids erfolgt am bequemsten und billigsten aus Cumarin. 50 g davon werden mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd und 150 g Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Nach eingetretener Lösung läßt man 100 g Dimethylsulfat langsam in die siedende

schale auf siedendem Wasserbade, wobei stürmische Gasentwicklung stattfindet. Nach wenigen Minuten wird die anfangs dünnflüssige Masse unter fortwährendem Rühren bröcklig, wobei man die Reaktion durch Zusatz von 200 ccm kaltem Wasser unterbricht. Auf diesen Moment muß genau acht gegeben werden, da sonst das Reaktionsprodukt verschmiert und sich nicht auswaschen läßt. Man verrührt die rötlichweiße, krümlige Masse wiederholt mit Wasser und wäscht auf der Nutsche das Produkt mit großen Mengen kalten Wassers aus, um alles Phenol zu entfernen, sodann mit heißem Wasser. Bringt man nun das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Sodalösung zusammen, so tritt unter schwacher Gasentwicklung sofort milchige Trübung ein, und nach wenigen Augenblicken ist die Flüssigkeit mit den flimmernden Blättchen des Stilbens erfüllt, zu dessen völliger Gewinnung man noch kurze Zeit auf 60—70° erwärmt. Das schließlich abgesogene Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sofort rein und schmilzt scharf bei 149°, niemals höher (nach Werner und Schorndorf bei 150—154°, l. c.). Ausbeute 8—10 g. Das Methoxy-oxy-stilben ist in Eisessig, Alkohol und Benzol in der Wärme ziemlich reichlich löslich, in Ligroin nur in Spuren. Auch in heißer Sodalösung löst es sich etwas und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus. Da die Substanz eine andere Zusammensetzung besaß ($C_{15}H_{14}O_2$), als Werner und Schorndorf angeben ($C_{14}H_{12}O_2$), so wurde sie neu analysiert.

0.1287 g Sbst.: 0.3768 g CO_2, 0.0688 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$.	Ber. C	79.6,	H 6.2.
	Gef. »	79.8,	» 5.98.
(Schorndorf)	» »	78.9, 78.7,	» 5.94, 6.05.

Flüssigkeit laufen, erhitzt danach noch 1/4 Stunde und verseift den ausgeschiedenen Doppelester, indem man eine Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser nach und nach zu dem weiter siedenden Gemisch zugibt. Beim Ansäuern fällt dann Methylcumarinsäure in guter Ausbeute aus, die zur Reinigung in Soda gelöst und mit Äther von etwas unverändertem Cumarin befreit wird. Ausbeute 52 g vom Schmp. 88—89°. Zum Zwecke der Bromierung gibt man die 52 g der Methylcumarinsäure in 250 g Schwefelkohlenstoff und läßt 46.7 g Brom, gelöst in ca. 95 g Schwefelkohlenstoff, langsam zufließen. Die Einwirkung geht am besten im Sonnenlicht vor sich und führt zu dem in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Methylcumarsäuredibromid, das, mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen, in schneeweißen Krystallen vom Schmp. 168—170° erhalten wird. In der Mutterlauge hinterbleibt bei gutem Licht nur wenig des noch nicht ganz rein erhaltenen Methylcumarinsäuredibromids. Die Anwendung von Schwefelkohlenstoff ist dem von Perkin (A. **216**, 160 [1882]) empfohlenen Chloroform sehr vorzuziehen, da man das Dibromid sogleich rein erhält.

Methyläther-α-oxyphenyl-β-brom-hydrocumarsäure.

Löst man das gut ausgewaschene, krümlige Reaktionsprodukt zwischen Phenol und Methylcumarsäuredibromid unter Erwärmen in Eisessig[1]), so krystallisiert beim Erkalten die gebromte Oxyphenyl-methyl-hydrocumarsäure, $C_6H_4(OCH_3).CHBr.CH(C_6H_4.OH).COOH$, in farblosen, rhombischen Täfelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 185—186° schmilzt. Ausbeute 13.7 g = 65 % der Theorie.

0.2365 g Sbst.: 0.1250 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_4Br$. Ber. Br 22.7. Gef. Br 22.49.

Sie zerfällt, wie alle β-bromierten Säuren, leicht mit Soda und liefert glatt das obige Oxystilben. Behandelt man sie mit überschüssigem Alkali, z. B. 10-prozentiger Natronlauge, so erhält man schon nach kurzer Behandlung damit eine bromfreie Säure, die aber nicht die entsprechende Zimtsäure, sondern ein wahrscheinlich bimolekulares Produkt ätherartiger Konstitution darstellt, das leider niemals krystallisiert erhalten werden konnte. Die Versuche wurden in der verschiedensten Weise variiert, unter Verwendung von alkoholischer Lauge, auch in der Wärme, Dimethylanilin u. a. m. Die Analysen ergaben stets wechselnde Zusammensetzung.

Unter der Annahme, daß zwei Moleküle der bromierten Säure unter Austritt von 2HBr und H_2O zusammengetreten seien, würde sich das Molekulargewicht zu 522 berechnen. Gefunden wurde 495. Die Säure löst sich sehr leicht in Eisessig oder Alkohol und wird auf Wasserzusatz in öliger oder pulveriger Form abgeschieden; weniger löslich ist sie in Benzol, Ligroin, Petroläther. Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, da sie sich bei Wasserbad-Temperatur unter Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt. Führt man die Zersetzung im Reagensglase aus und zieht den Rückstand mit Soda aus, so krystallisiert beim Erkalten das *o*-Methoxy-*p*-oxystilben vom Schmp. 149° aus. Dasselbe erhält man beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol. Die Säure ist offenbar auch schon in kleinerer Menge in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt enthalten, wird aber beim Behandeln desselben mit Eisessig wegen ihrer größeren Löslichkeit darin zurückgehalten, so daß auf diese Weise die Reindarstellung der bromierten Säure gelingt.

Äther und Ester des 2-Methoxy-4'-oxy-stilbens.

Von den im Folgenden beschriebenen Derivaten ist ein Teil bereits von Werner und Schorndorf (l. c.), ein anderer von Voigt[2])

---

[1]) Die Erwärmung darf Wasserbad-Temperatur nicht übersteigen, da sonst Zersetzung der Säure eintritt.

[2]) A. Voigt, Dissertation, Rostock 1908. Versuche zum Aufbau einer Isocumarilsäure und Isocumaranilsäure.

dargestellt worden. Die betreffenden Verbindungen sind von uns alle aber neu untersucht und neu analysiert worden, da sich ihre richtige Zusammensetzung erst im Laufe dieser Arbeit ergab.

Der Methyläther, das 2.4'-Dimethoxy-stilben, bildet, in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schön blau fluorescierende Blättchen vom konstanten Schmp. 93° (Werner 94—95°). Er entfärbt in Acetonlösung alsbald Permanganat.

0.1327 g Sbst.: 0.3901 g CO_2, 0.0798 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 80.17, » 6.72.

Der noch unbekannte Äthyläther, das 2-Methoxy-4'-äthoxy-stilben, mit Hilfe von Diäthylsulfat gewonnen, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll blau fluorescierende, breite Nadeln vom Schmp. 70°.

0.1345 g Sbst.: 0.3963 g CO_2, 0.0861 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.3, H 7.1.
Gef. » 80.36, » 7.16.

Die von Werner und Schorndorf bereits mittels Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung besitzt, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, genau den von Werner angegebenen Schmp. 102°.

0.1326 g Sbst.: 0.3701 g CO_2, 0.0712 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.1, H 6.0.
Gef. » 76.12, » 6.0.

Das bisher nicht dargestellte Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 123°.

0.3568 g Sbst.: 1.0413 g CO_2, 0.1762 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 80.00, H 5.45.
Gef. » 79.57, » 5.52.

In ganz analoger Weise gewannen wir, zwecks Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen in dem Stilben, mit Hilfe von *p*-Nitrobenzoylchlorid und verdünnter Natronlauge das 2-Methoxy-4'-*p*-nitrobenzoyl-oxystilben, das aus Eisessig in Form glänzender, goldgelber Blättchen vom Schmp. 148° krystallisiert und in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, in der Wärme reichlich löslich ist.

0.4444 g Sbst.: 1.1480 g CO_2, 0.1820 g H_2O. — 0.1210 g Sbst.: 4.15 ccm N (13°, 752 mm).

$C_{22}H_{16}O_5N$. Ber. C 70.4, H 4.53, N 3.75.
Gef. » 70.45, » 4.58, » 4.05.

Der oben angeführte Methyläther addiert in Schwefelkohlenstofflösung leicht ein Molekül Brom. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als fast weißes Pulver, das, aus

einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 133° zeigt und in den gebräuchlichen Solvenzien, außer Petroläther und Ligroin, löslich ist. An der Luft verändert es sich in wenigen Tagen.

0.1290 g Sbst.: 0.1212 g AgBr.

$C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 40.00. Gef. Br 39.98.

Auch das Acetylderivat des Stilbens liefert in Chloroform ein Dibromid, das Alkohol krystallisiert, den Schmp. 170° besitzt (Voigt, Diss., S. 53) und kleine, farblose Blättchen bildet.

Reduktion des Methoxy-oxy-stilbens und seines Methyläthers.

Die von Voigt (Diss., S. 48) ausgeführte Reduktion des Methyläthers erfolgt in sehr glatter Weise bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Körpers. Man erhält die Hydroverbindung, das 2-Methoxy-4'-methoxy-dibenzyl, als wasserhelles Öl, das beim Abkühlen auf Eis fest wird und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 45° schmilzt. Wir analysierten die Verbindung aufs neue.

0.1121 g Sbst.: 0.3259 g CO_2, 0.0756 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 79.3, H 7.4.
Gef. » 79.29, » 7 54.

Viel größere Schwierigkeiten verursachte die Reduktion des nicht methylierten Oxystilbens zum Methoxy-oxy-dibenzyl. Erforderlich zum Gelingen ist zunächst die Anwendung von Amylalkohol und sodann eine möglichst große Konzentration der entstehenden Amylatlösung, damit der Siedepunkt in die Höhe rückt. Wird für diese nicht gesorgt, so bleibt die Hydrierung öfter aus.

Man erhitzt 5 g des Methoxy-oxystilbens in 150 g Amylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden und trägt allmählich 20 g Natrium ein, indem man dafür sorgt, daß das sich ausscheidende Amylat durch 50 g Amylalkohol wieder in Lösung gebracht wird, was gegen Ende des Prozesses noch einmal notwendig wird. Wenn nach ca. 5 Stunden sämtliches Natrium gelöst ist, so gießt man die noch heiße Lösung in 500 ccm Wasser und destilliert den Amylalkohol mit Wasserdämpfen ab. Nach dem Erkalten neutralisiert man den Kolbenrückstand nahezu mit Salzsäure und fällt durch Einleiten von Kohlensäure das Reaktionsprodukt, das man aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umkrystallisiert.

Man erhält so das 2-Methoxy-4'-oxy-dibenzyl in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 63°, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind.

0.1221 g Sbst.: 0.3538 g CO_2, 0.0773 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 78.9, H 7.0.
Gef. » 79.02, » 7.08.

Die neuerdings vielfach angewandte Reduktionsmethode mittels Platinschwarz und Wasserstoff [1]) führt auffallenderweise hier nicht zum Ziele, das Stilben bleibt bei dieser Methode vielmehr vollkommen unverändert, auch wenn man den Versuch auf dem Wasserbade ausführt. Behandelt man das Methoxy-oxy-dibenzyl mit Dimethylsulfat und Natronlauge, so erhält man leicht den obigen Dimethyläther vom Schmp. 45°. Benzoylierung nach Schotten-Baumann führt zu dem aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden 2-Methoxy-4'-benzoyloxy-dibenzyl vom Schmp. 69°.

0.0999 g Sbst.: 0.2915 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_3$. Ber. C 79.52, H 6.02.
Gef. » 79.58, » 6.15.

Bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge wird ebenso der in cremegelben Blättchen vom Schmp. 135° krystallisierende Nitrobenzoylester erhalten, der in Alkohol, Äther und Ligroin schwer, in Benzol und Toluol leichter löslich ist. Mit der Analyse dieser Substanz ist die Anwesenheit von nur einer Hydroxylgruppe in dem Dihydroderivat bewiesen.

0.1390 g Sbst.: 4.6 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{22}H_{19}O_5N$. Ber. N 3.71. Gef. N 3.94.

Oxydation des Methoxy-oxy-stilbens und seines Dihydroderivates.

Die Oxydation führte, wie eingangs dargelegt, bei beiden Verbindungen zu derselben Säure, der *o*-Anissäure, was zunächst mit völliger Sicherheit die Anwesenheit noch eines Methoxyls in der Wernerschen Verbindung bewies, doch ergab das Verfahren sehr ungleiche Ausbeuten an der Säure. Ehe die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Säuren erkannt war und die Analysen einwandfreie Resultate ergeben hatten, glaubten wir in der durch Oxydation des reduzierten Körpers entstandenen Säure noch α- oder β-Phenoxy-propionsäure sehen zu können, von denen die erste allerdings bei 115—116°, die letzte bei 98° schmilzt [2]). Bei der Mischprobe mit der erhaltenen Säure vom Schmp. 101° ergaben sich aber so starke Depressionen, so daß die Annahme der Identität mit einer dieser Säuren fallen gelassen werden mußte. Dagegen ergab Vergleich und Mischprobe der Säure

---

[1]) Willstätter und Mayer, B. **41**, 1475, 2199 [1908].

[2]) Bischoff, B. **33**, 925, 928 [1900].

sowie ihres Amids mit der *o*-Methoxy-benzoesäure und deren Amid in jeder Beziehung völlige Übereinstimmung.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt. 5 g des Dihydroderivates wurden in 15 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst und unter Erhitzen am Rückflußkühler mit einer Lösung von 31.6 g Kaliumpermanganat in 600 g Wasser allmählich versetzt. Nach ca. 1 Stunde wurde mit Salzsäure angesäuert, der Braunstein durch schweflige Säure zerstört und die Lösung nach Übersättigen mit Kochsalz mehrmals ausgeäthert. Der ölige Rückstand wurde nochmals in Soda gelöst, zur Entfernung von Unreinigkeiten wieder mit Äther ausgeschüttelt und aus der Lösung nach dem Ansäuern die Säure durch Äther entzogen. Sie wurde beim Erhalten alsbald krystallin, danach auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert, woraus sie in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 101° zu erhalten ist. Sie ist in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln ziemlich reichlich löslich. Die Ausbeute betrug etwa 1.2 g. In Acetonlösung ist sie gegen Permanganat völlig beständig.

0.1291 g Sbst.: 0.3004 g CO_2, 0.0618 g H_2O.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.2, H 5.2.

Gef. » 63.46, » 5.35.

Sehr viel schlechter gelingt, wie schon Voigt (loc. cit.) fand, die Oxydation des nicht hydrierten Methoxy-oxy-stilbens. Das Reaktionsprodukt ist meist stark verschmiert, und der selbst aus Ligroin umkrystallisierten Säure haften hartnäckig geringe Verunreinigungen an, die eine Unbeständigkeit gegen Permanganat vortäuschen. Erst durch öfteres Behandeln mit Tierkohle sind diese zu entfernen. Die Säure zeigt dann denselben Schmp. 101°, und die Mischprobe mit der vorigen ergibt die Identität.

Oxydation des 2.4'-Dimethoxy-stilbens.

Die mit Permanganat ausgeführte Oxydation ergab, wie in der Einleitung auseinandergesetzt, ein Gemisch von *o*- und *p*-Methoxy-benzoesäure, womit die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen in dem Methyläther bewiesen war. Es wurde zunächst der Versuch gemacht, den Dimethyläther zu einem Gemisch von Salicylaldehyd-methyläther und Anisaldehyd zu oxydieren, doch ohne nennenswerten Erfolg: nur durch den Geruch konnte Anisaldehyd vermutet werden.

Die Oxydation wurde in der beim vorigen Versuch beschriebenen Weise ausgeführt und auf 4 g des Dimethoxy-stilbens 7.5 g Kaliumpermanganat verwandt. Nach dem Ansäuern mit schwefliger Säure fiel in Flocken eine Säure aus, die nach dem Trocknen auf Ton bei 180°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 184° schmolz. Die Mischprobe mit der ebenfalls bei 184° schmelzenden Anissäure ergab die Identität. Die restierende, durch Ausäthern aus der Lösung gewonnene Säure schmolz sehr unscharf zwischen 90° und 140°. Die Trennung des Gemisches gelang aber unschwer durch Behandeln mit kleinen Mengen heißen Wassers, worin Anissäure viel schwerer löslich ist als *o*-Methoxy-benzoesäure. Die bei der Einengung der

wäßrigen Lösung schließlich ausfallende, in derben Tafeln krystallisierende Säure schmolz zunächst bei 98°, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 101°. Sie zeigte mit reiner *o*-Anissäure keine Depression.

Synthese des 2.4'-Dimethoxy-stilbens.

1. Aus *o*-Methoxyphenyl-essigsäure und Anisaldehyd.

Den für die Darstellung der *o*-Methoxyphenylessigsäure notwendigen *o*-Methoxy-benzylalkohol stellten wir uns synthetisch aus Salicylaldehyd-methyläther dar, was die Einhaltung besonderer Bedingungen notwendig machte.

140 g krystallisierter *o*-Methoxy-benzaldehyd werden in einem verschließbaren Gefäß mit einer Lösung von 126 g Kalihydrat in 60 g Wasser gelinde erwärmt und kräftig durchgeschüttelt, bis eine haltbare Emulsion entsteht. Hierfür ist die angegebene Konzentration der Lauge unbedingt erforderlich. Bei zu starker Selbsterwärmung des Gemisches kühlt man das Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser und läßt dann die Emulsion bei etwa 30° ca. 48 Stdn. lang stehen, wonach kein Aldehyd mehr nachweisbar ist. Danach verdünnt man mit viel Wasser und äthert das Methylsaligenin aus, das dann zwecks Entfernung kleiner Mengen von Methylsalicylaldehyd zwei Stunden mit Bisulfit geschüttelt wird. Die wieder mit Äther aufgenommene Substanz wird dann mit Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destilliert. Das bei 245—255°[1]) übergehende Produkt ist für die weitere Verarbeitung genügend reiner *o*-Methoxybenzylalkohol. Ausbeute 54 g.

Die Umwandlung des Alkohols in das *o*-Methoxybenzylchlorid und -cyanid erfolgte nach den Angaben von Pschorr[1]), und wir hofften, den letztgenannten Körper mit Anisaldehyd nach der bekannten Methode von Frost[2]) kondensieren zu können. Es gelang indessen auf keine Weise, weder mit Natriumäthylat, noch mit Piperidin, Triäthylamin oder Natriumamid die Kondensation herbeizuführen, und es muß dieser Mißerfolg auf die sterische Hinderung der *o*-Methoxygruppe zurückgeführt werden. Dagegen gelang die Kondensation der *o*-Methoxyphenylessigsäure mit dem Aldehyd nach der Perkinschen Synthese leicht.

9.5 g *o*-methoxyphenylessigsaures Natrium wurden mit 6.8 g Anisaldehyd und 48 g Essigsäureanhydrid 40 Stunden im Ölbade auf 123—125° erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zur Zerstörung des Anhydrids gekocht und die erste ölige, dann fest werdende Masse nach dem Absaugen mit Sodalösung extrahiert. Nach dem Ansäuern der durch Äther von Verunreinigungen befreiten Lösung fiel die erwartete Säure krystallinisch aus. Sie wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 9.8 g.

---

[1]) B. **33**, 165 [1900]. [2]) A. **250**, 157 [1889].

Die α-o-Anisyl-p-methoxy-zimtsäure,
$C_6H_4(OCH_3)^2.C(COOH):CH.C_6H_4.OCH_3$,
krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in fast weißen Nadeln vom Schmp. 191° und ist in Lösungsmitteln nicht sehr löslich, schwer löslich in Äther, etwas leichter in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

0.1555 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0795 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.
Gef. » 71.91, » 7.71.

Unterwirft man die mit Natronkalk verriebene Säure der trocknen Destillation, so erhält man ein mit Öltropfen durchsetztes Destillat, in dem diese bald fest werden. Sie sind sodaunlöslich und bilden, aus Alkohol umkrystallisiert, schön blau fluorescierende Blättchen vom Schmp. 93°. Eine Mischprobe. sowie der Vergleich dieser Substanz mit dem Wernerschen Methyläther ergab völlige Übereinstimmung.

2. Aus p-Oxyphenyl-essigsäure und Methyl-salicylaldehyd.

Diese zweite Synthese haben wir unternommen, um die Eigenschaften der α-Oxyphenyl-methyläther-cumarsäure kennen zu lernen, die wir aus dem bromhaltigen Reaktionsprodukt (aus Phenol und Methylcumarsäuredibrnmid) zuerst noch zu gewinnen hofften. Die Synthese, ausgehend von der nach Pschorr[1]) dargestellten p-Oxyphenylessigsäure, gestaltete sich ganz so, wie die vorige, und das Reaktionsprodukt wurde ebenso verarbeitet. Die Kondensation mit Salicylaldehydmethyläther erfolgt sehr leicht, und man erhält (aus 10 g p-oxyphenylessigsaurem Natrium und 7.8 g o-Methoxybenzaldehyd) 8 g α-p-Oxyphenyl-methyläther-cumarsäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown CH:C(C_6H_4.OH).COOH \end{matrix},$$

die durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle fast farblos erhalten wird. Die Säure ist in Alkohol ziemlich löslich, besonders in der Wärme sehr reichlich, in Benzol wenig, in Ligroin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast gar nicht löslich und schmilzt bei 202°. Krystallform aus Alkohol oder Eisessig: zu Drusen vereinigte Nadeln.'

0.1453 g Sbst.: 0.3778 g CO_2, 0.0685 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.1, H 5.18.
Gef. » 70.91, » 5.27.

---

[1]) B. 33, 170 [1900].

Destilliert man die Säure mit Natronkalk, so erhält man nur ein sehr wenig Öl enthaltendes Destillat. Das Öl, durch Äther entzogen, erstarrt schließlich beim Reiben und schmilzt dann, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 149°; eine Mischprobe mit dem Methoxy-oxy-stilben ergibt keine Depression, wodurch die Identität bewiesen ist.

Behandelt man die Säure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man zunächst den Doppelester und daraus durch Verseifung die bei 198° schmelzende α-p-Methoxyphenyl-methylcumarsäure.

0.1405 g Sbst.: 0.3698 g CO_2, 0.0711 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.
Gef. » 71.78, » 5.66.

Diese Säure liefert, mit Natronkalk destilliert, ganz glatt den Methyläther des Oxystilbens vom Schmp. 93°. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in mikroskopisah kleinen, rechteckigen Täfelchen, ist sehr schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol.

Äthyläther-α-oxyphenyl-β-brom-hydrocumarsäure und 2-Äthoxy-4'-oxy-stilben.

Kondensiert man Äthylcumarsäuredibromid (10 g) vom Schmp. 156° mit Phenol (10 g) in der beim Methylcumarsäuredibromid beschriebenen Weise, so erhält man beim Ausziehen mit Eisessig die in Nadeln vom Schmp. 166° krystallisierende Äthyläther-α-oxyphenyl-β-brom-hydrocumarsäure, $C_6H_4(OC_2H_5).CHBr.CH(C_6H_4.OH).COOH$ (6.8 g).

0.2453 g Sbst.: 0.2608 g AgBr.

$C_{17}H_{17}O_4Br$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.25.

Die Säure verhält sich gegen Sodalösung genau wie die Methylverbindung; aus der milchigen Trübung scheidet sich ein alsbald erstarrendes Öl ab, das aus Ligroin in blau fluorescierenden Nadeln vom Schmp. 107° krystallisiert. Das so entstandene 2-Äthoxy-4'-oxy-stilben ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungmitteln löslich, auch etwas in heißer Sodalösung.

0.1374 g Sbst.: 0.4028 g CO_2, 0.0805 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.7.
Gef. » 79.95, » 6.55.

Methyliert man das Stilben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so erhält man den aus Ligroin in derben, blau fluorescierenden Blättchen krystallisierenden Methyläther vom Schmp. 60°, der in fast allen Lösungsmitteln löslich ist.

0.1792 g Sbst.: 0.5271 g CO_2, 0.1144 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.3, H 7.1.

Gef. » 80.22, » 7.14.

Wir hoffen, bald zeigen zu können, daß die Einwirkung homologer Phenole auf Methylcumarsäuredibromid in noch anderer und ganz unerwarteter Weise verläuft.

Rostock, Juni 1911.

---

244. R. Stoermer: Über Phenyl-Wanderungen bei der Synthese phenylierter Cumarone. (Zur Kenntnis des Phosphortribromids als Reduktionsmittel. III.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 13. Juni 1911.)

In früheren Abhandlungen über die Reduktionswirkung des Phosphortribromids[1]) ist von mir z. T. gemeinsam mit O. Kippe und O. Martinsen gezeigt worden, daß viele Verbindungen mit der Atomgruppierung $CO.CH_2$ bezw. NH.CO beim Erhitzen mit dem genannten Agens großenteils sehr leicht zu sauerstofffreien Körpern reduziert werden können, die den Komplex CH:CH bezw. N:CH besitzen, ein Verfahren, das sich ganz besonders zur bequemen Darstellung beliebiger Pyrazole aus Pyrazolonen ausgestalten ließ. Aber auch für gewissse andere Körperklassen hat sich die Methode als ausgezeichnet brauchbar erwiesen, so vor allem für die Reduktion gewisser aromatischer γ-Lactone zu Cumaron-Derivaten, die so sehr leicht zugänglich sind, da die betreffenden Lactone, z. B. das *o*-Oxy-diphenylessigsäure-lacton und alle seine Abkömmlinge nach den Arbeiten Bistrzyckis und seiner Schüler[2]) in beliebiger Menge darstellbare Ausgangsmaterialien sind.

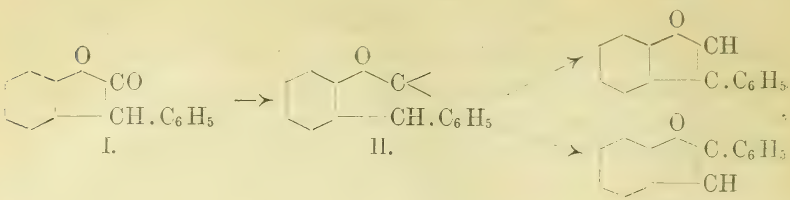
Die Umsetzung geht hier in der Weise vor sich, daß bei Anwendung von Phosphortribromid unter gewöhnlichem Druck bei höherer Temperatur in ziemlich guter Ausbeute 2-phenylierte Cumarone entstehen, während oberhalb 200° im geschlossenen Rohr neben den genannten Verbindungen auch solche Cumarone sich bilden, die das Phenyl in der 1-Stellung enthalten. Unter Beibehaltung der

---

[1]) 1. Abhandlung, B. **36**, 3986 [1903]; 2. Abhandlung, A. **352**, 322 [1907].

[2]) Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 127 [1897]; Bistrzycki und Simonis, B. **31**, 2812 [1898]; Cramer, B. **31**, 2813 [1898]; Simonis, B. **31**, 2821 [1898] u. a.

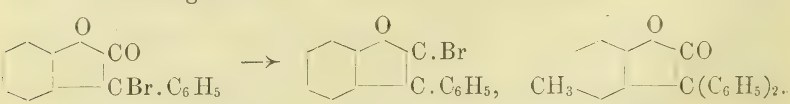
Annahme eines labilen Zwischenproduktes würde die Reaktion nach dem Schema verlaufen:



I. II. III. IV.

und gerade die Entstehung der beiden Isomeren diente als Stütze für die Auffassung, daß intermediär nicht ein gebromtes Phenylcumaron, sondern ein nicht selbständig existenzfähiges Zwischenprodukt entstanden war, von dem aus die Bildung der beiden Phenylcumarone ohne weiteres verständlich erschien.

Während nun allerdings bei den Pyrazolonen die Bildung von Brompyrazolen bei der Einwirkung von Phosphorbromiden bei niederer Temperatur sich leicht nachweisen ließ[1]), ist etwas Ähnliches bei den genannten Lactonen nicht der Fall: auch bei niedriger Temperatur konnten niemals Bromphenyl-cumarone erhalten werden, und diese letzteren, auf anderem Wege dargestellt, werden durch Erhitzen mit Phosphortribromid nicht verändert. Die Versuche haben also erwiesen, daß man nicht umhin kann, in dieser Gruppe der Lactone, die anscheinend nur sehr schwer dazu neigen, in Enolformen überzugehen, die vorübergehende Existenz von labilen Zwischenformen anzunehmen. Auch eine sekundäre Umlagerung des primär entstandenen 2-Phenylcumarons erscheint ausgeschlossen, denn zahlreiche Versuche[2]), diesen Körper durch Erhitzen mit Phosphortribromid bei den verschiedensten Temperaturen in 1-Phenylcumaron umzulagern, sind ohne jedes Ergebnis geblieben, vielmehr wurde das unveränderte Material quantitativ zurückgewonnen. Auffällig erscheint nur, daß es nicht gelang, Oxydiphenyl-bromessigsäurelacton auf dem gleichen Wege in Bromphenylcumaron umzulagern:



V. VI. VII.

---

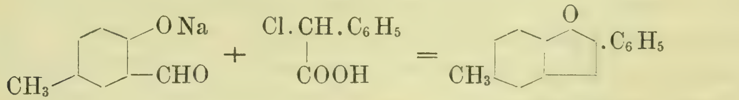
[1]) Michaelis und Behn, B. **33**, 2603 [1900]; Stoermer und Martinsen, loc. cit.

[2]) Vergl. Claus Decker, Zur Kenntnis phenylierter Cumarone, Dissertation, Rostock 1907.

Wenigstens konnten die sehr geringen Mengen des gewonnenen bromhaltigen Öles nicht mit Sicherheit mit Brom-phenyl-cumaron identifiziert werden. Auch auf das Kresyl-diphenylessigsäure-lacton (VII) war Phosphortribromid ohne jede Einwirkung, und die erwartete Umwandlung in 1.2-Diphenyl-4-methylcumaron war nicht eingetreten.

Die Neigung zur Wanderung des Phenyls in die 1-Stellung ist bei der angeführten Reaktion nur sehr gering und wird auch durch Einführung von geeigneten Substituenten in den Benzolkern nicht vergrößert, sondern im Gegenteil nur noch verringert, so daß bei den in der 4-Stellung halogenierten Lactonen überhaupt keine Radikalverschiebung mehr eintritt, sondern nur die Bildung von 2-Phenylcumaronen (in ganz guter Ausbeute) beobachtet werden kann[1]). Das Mißlingen dieser Versuche ist darauf zurückzuführen, daß zur Umlagerung ziemlich hohe Temperaturen (bis 250°) erforderlich sind, bei denen aber die anderweitigen Zersetzungen so überwiegen können, daß es zur Bildung von 1-Phenylcumaronen nicht mehr kommt. Eine leidlich gute Ausbeute an einem solchen erhält man überhaupt nur bei dem nicht substituierten Lacton.

Um die Konstitution der nur in so kleiner Menge erhältlichen homologen 1-Phenylcumarone, die bisher noch nicht bekannt waren, sicherzustellen, haben wir ihre Synthese aus homologen Salicylaldehyden und Phenyl-chlor-essigsäure nach dem Verfahren von Stoermer und Reuter[2]) in Angriff genommen:



$+ NaCl + H_2O + CO_2$,

wobei sich eine völlige Identität des synthetischen mit dem durch Phenylwanderung entstandenen Produkt ergab.

Für die 1-Phenylcumarone charakteristisch ist die Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, die bald in Grün umschlägt.

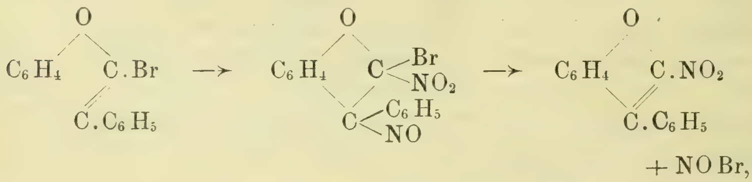
Die durch direkte Bromierung der 2-Phenylcumarone entstehenden 1-Brom-2-phenyl-cumarone zeigen in mancher Richtung eine ziemlich auffallende Beweglichkeit des Bromatoms. So lassen sie sich bei der Einwirkung salpetriger Dämpfe ziemlich glatt in 1-Nitro-2-phenyl-cumarone überführen, gerade wie das 1-Bromcumaron selbst,

---

[1]) K. Hildebrandt, Zur Kenntnis phenylierter Cumarone, Dissertation, Rostock 1906.

[2]) B. **36**, 3979 [1903].

das nach Stoermer und Kahlert[1]) so sehr gut in 1-Nitrocumaron übergeht. Sehr viel einfacher gestaltet sich das Verfahren, wenn man das gebromte Cumaron in Eisessig löst, einige Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure und dann etwas Natriumnitrit hinzugibt und nun so lange erwärmt, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Man erhält so den Nitrokörper beim Eingießen in Wasser sogleich fast rein. Nach den Untersuchungen besonders von Wallach[2]) und von Wieland[3]) kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, daß man es hierbei ebenfalls mit einer Anlagerung von Stickstofftrioxyd und einer dann nachfolgenden Abspaltung von Nitrosylbromid zu tun hat:



wenngleich Anlagerungsprodukte nicht gefaßt werden können. Die isomeren 1-Phenyl-2-brom-cumarone setzen sich mit salpetriger Säure in diesem Sinne nicht um.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Druck auf die oben angeführten Lactone entstehen sehr glatt die entsprechenden 1-Chlor-2-phenyl-cumarone, ohne daß dabei jemals, wie auch zu erwarten, eine Phenylwanderung zu beobachten gewesen wäre. Diese so leicht zugänglichen Körper lassen sich nicht zu den chlorfreien Verbindungen reduzieren, weder durch Phosphortribromid, noch durch andere Reduktionsmittel. Natrium und Alkohol führt sogleich in die entsprechenden Phenylcumarane über, die bei der Einwirkung von Brom das Halogen nicht mehr im Furanring, sondern im Benzolkern fixieren. Derartige im Benzolkern halogenierte Phenylcumarane lassen sich nicht darstellen durch Reduktion der entsprechenden Cumarone oder 1-Chlorcumarone, denn in allen Fällen entsteht das nichtsubstituierte 2-Phenylcumaran, indem auch das Halogen des Benzolkerns durch die Einwirkung von Natrium und Alkohol herausgenommen wird.

Endlich sei noch erwähnt, daß alle Versuche, 1-Phenyl-cumarone, entsprechend der bekannten Anschützschen Synthese von Stilben aus Zimtsäurephenylester, durch trockne Destillation von Cumarilsäurephenylestern zu erhalten, völlig fehlschlugen.

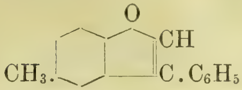
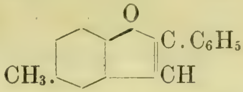
---

[1]) B. **35**, 1638 [1902]. [2]) A. **332**, 305 [1904]. [3]) A. **329**, 225 [1903].

Experimentelles.

(Nach Versuchen des Hrn. Claus Decker.)

2-Phenyl- und 1-Phenyl-4-methyl-cumaron,

1.  2.  .

Das nach den Angaben von Bistrzycki und Simonis[1]) leicht in guter Ausbeute gewinnbare Phenyl-*p*-kresylessigsäurelacton läßt sich sowohl durch Erhitzen mit Phosphortribromid wie mit Phosphorpentasulfid in 2-Phenyl-4-methylcumaron überführen.

Zu dem Zwecke erhitzt man 10 g staubtrocknes Lacton mit 30 g Phosphortribromid in einem langhalsigen, mit angeschmolzenem Steigrohr versehenen Kolben 14 Stunden auf 190° im Ölbade, wobei nach anfänglichem Entweichen von Bromwasserstoff der Kolbeninhalt eine rote Farbe und ziemlich dickflüssige Konsistenz bekommt. Gießt man dann in Wasser (Phosphorwasserstoff-Entwicklung!) und leitet in die stark alkalisch gemachte Lösung einen Wasserdampfstrom, so geht das 2-Phenyl-4-methyl-cumaron als farbloses Öl über, das nach dem Ausäthern destilliert wird. Ausbeute 1.5 g.

In ähnlicher Weise entsteht derselbe Körper bei viertelstündigem Erhitzen einer innigen Mischung von 5 g Lacton mit 12 g Phosphorpentasulfid im Ölbade auf 200—210°. Das Präparat ist aber gelblich gefärbt und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der sich nur bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade einigermaßen verliert. Ausbeute 0.6 g.

Das reine 2-Phenylmethylcumaron siedet bei 193° bei 20 mm Druck, erstarrt beim Abkühlen nicht und färbt sich wie alle 2-Phenylcumarone mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot. Geruch süßlich aromatisch.

0.1032 g Sbst.: 0.3283 g CO_2, 0.554 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.76, » 6.00.

Erhitzt man 3 g 2-Phenylmethylcumaron mit 50—60 g absolutem Alkohol und 10 g Natrium, so erhält man bei nachfolgender Wasserdampf-Destillation leicht das alsbald krystallinisch erstarrende 2-Phenyl-4-methyl-cumaran in einer Ausbeute von 90 %, das weiße Prismen vom Schmp. 57° bildet und sich als identisch mit dem schon früher von Stoermer und Kippe[2]) dargestellten Produkt erwies.

Bleibt man bei der Einwirkung von Tribromid auf das Lacton im zugeschmolzenen Rohr unter der Temperatur von 230°, so entsteht auch fast nur die 2-Phenylverbindung, während bei 255° schon fast völlige Verkohlung eintritt. Erhitzt man das Lacton (7.5 g) dagegen

[1]) B. **31**, 2812 [1898]. [2]) B. **36**, 4001 [1903].

mit 25 g Tribromid vorsichtig auf 235—238° und erhält die Mischung bei dieser Temperatur 18—20 Stunden, so ist der Rohrinhalt dickflüssig und dunkelgrün gefärbt, und es entweicht beim Öffnen eine große Menge von Bromwasserstoff. Bei der Dampfdestillation geht ein Öl über, das alsbald teilweise zu Krystallen erstarrt, die, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 129° zeigen.

Dieses 1-Phenyl-4-methyl-cumaron bildet rein weiße, verfilzte Nädelchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure sich zuerst citronengelb und nach kurzer Zeit grün färben, eine Färbung, die auch bei längerem Stehen kaum verblaßt[1]).

Zur sicheren Feststellung der Konstitution der Substanz wurden 6 g Homosalicylaldehyd ($CHO:OH:CH_3 = 3:4:1$) (1.5 Mol.), 9 g Phenylchloressigsäure (1.5 Mol.) und 4 g Natriumhydroxyd (3 Mol.) mit 14 g Alkohol und 8 g Wasser im Rohr 15—18 Stunden auf 205—210° erhitzt und der Rohrinhalt (starker Druck!) danach mit Wasserdampf destilliert[2]). Das übergehende 1-Phenyl-4-methylcumaron erstarrt schon im Kühler und schmilzt bei 129°, eine Mischprobe mit dem obigen bei 128.5—129°. Ausbeute gering.

0.0982 g Sbst.: 0.312 g CO_2, 0.0521 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.68, » 5.96.

Brom wird von 2-Phenyl-4-methylcumaron in Schwefelkohlenstofflösung zumal im Sonnenlicht unter reichlicher Bromwasserstoff-Entwicklung sofort aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels krystallisieren sofort sternförmig gruppierte Nadeln von 1-Brom-2-phenyl-4-methyl-cumaron aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 65° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure nur eine schwache Rotfärbung zeigen.

0.1451 g Sbst.: 0.0920 g AgBr.

$C_{15}H_{11}BrO$. Ber. Br 26.94. Gef. Br 26.98.

Alle Versuche, denselben Körper aus dem Phenyl-*p*-kresyl-bromessigsäurelacton vom Schmp. 96° durch Reduktion und Umlagerung

---

[1]) Bei Gelegenheit der Darstellung obiger Verbindung wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß die 2-Phenylverbindung, und zwar das leichter zugängliche 2-Phenyl-cumaron selbst sich nicht durch längeres Erhitzen mit Tribromid auf 235° sekundär in 1-Phenylcumaron umlagert. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich gar kein Druck, und das leicht identifizierbare 2-Phenylcumaron (Stoermer und Kippe, B. **36**, 4005 [1903]) wurde quantitativ wiedergewonnen. Ebenso verhielt sich das durch direkte Bromierung gewonnene 1-Brom-2-phenyl-cumaron, das bei gleicher Behandlung ebenfalls fast quantitativ zurückgewonnen wurde und noch den gleichen Bromgehalt besaß. (Ber. 29.3 %. Gef. 29.6 %.)

[2]) Vergl. B. **36**, 3979 [1903].

unter dem Einfluß von Phosphortribromid oder -pentasulfid zu erhalten, hatten nur ein negatives Ergebnis[1]).

Läßt man auf die Bromverbindung unter einer Glasglocke die Dämpfe von salpetriger Säure einwirken, so entsteht langsam das 1-Nitro-2-phenyl-4-methyl-cumaron, das man bequemer erhält, wenn man 2 g Bromid in 10 ccm Eisessig löst und nach Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure und Natriumnitrit erwärmt, bis kein Brom mehr entweicht. Gießt man dann in Wasser, so scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbe Flocken aus, die, nach dem Auswaschen auf Ton getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, strahlig gruppierte, gelbe Nadeln vom Schmp. 115—116° bilden. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

0.1074 g Sbst.: 0.2800 g CO_2, 0.0422 g H_2O. — 0.2810 g Sbst.: 13.5 ccm N (13°, 769 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.15, H 4.34, N 5.53.
Gef. » 71.02, » 4.69, » 5.77.

Das Bromid reagiert auch leicht mit Piperidin unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Piperidin, doch gelang es nicht, die entsprechende Piperidoverbindung zu isolieren[2]).

---

[1]) Dasselbe war der Fall mit dem Oxydiphenylbromessigsäurelacton, das gewonnene bromhaltige Öl besaß nur einen Bromgehalt von 8% statt 29.3%.

[2]) Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde auch die Bromierung des 2- und 1-Phenylcumarons vorgenommen und das Verhalten der Bromide gegen salpetrige Säure geprüft. Die Bromierung erfolgt leicht, wie oben, in Schwefelkohlenstoff. Das 1-Brom-2-phenyl-cumaron ist ein süßlich riechendes Öl vom Sdp. 195° bei 20 mm Druck, das auf keine Weise erstarrt.

0.1936 g Sbst.: 0.1340 g AgBr.

$C_{14}H_9OBr$. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.45.

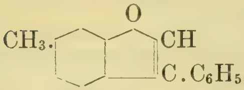
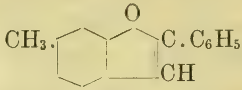
Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht das bekannte 2-Phenylcumaran vom Schmp. 38—39°. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Natriumnitrit in Eisessiglösung (wie oben) erhält man leicht das bei 105° schmelzende, in schönen, langen, gelben Nadeln krystallisierende 1-Nitro-2-phenyl-cumaron, leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Ligroin. Durch Reduktion ist eine Amidoverbindung nicht zu erhalten.

0.1910 g Sbst.: 0.5300 g CO_2, 0.0748 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 10.1 ccm N (12°, 761 mm).

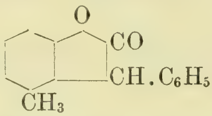
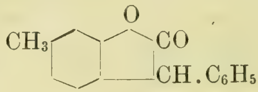
$C_{14}H_9O_3N$. Ber. C 75.35, H 4.0, N 5.84.
Gef. » 75.68, » 4.43, » 5.74.

1-Phenylcumaron, erhalten in einer Ausbeute von 36% beim Erhitzen von 5 g Oxydiphenylessigsäurelacton mit 17.5 g Phosphortribromid während 18—20 Stunden auf 235° im Rohr, läßt sich ebenso wie das Isomere leicht

2-Phenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-cumaron,

3.  4. .

Die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Phenyl-*m*-kresyl-essigsäurelactons, ist von den Entdeckern, Bistrzycki und Flatau[1]), offen gelassen worden. Es wurde daher zunächst besonderer Wert auf die Einheitlichkeit des Lactons gelegt, und als sich diese herausstellte, die Konstitution auf Grund folgender Überlegung ermittelt. Die Synthese aus Mandelsäure und *m*-Kresol läßt die Wahl zwischen den Formeln 5 und 6:

5.  6. .

Führt man *m*-Kresol in den zugehörigen Salicylaldehyd über, dessen Konstitution bekannt ist (CH_3 : OH : CHO = 1 : 3 : 4), so läßt sich aus diesem durch Kondensation mit Phenyl-chloressigsäure dasselbe 1-Phenyl-5-methylcumaron (4) gewinnen, das bei Phenylwanderung aus dem Lacton durch Umsetzung mit Phosphortribromid zu erwarten war. Da diese sich als identisch erwiesen, so muß dem Lacton die Formel 6 und nicht die isomere 5 zukommen.

Erhitzt man das Phenyl-*m*-kresylessigsäurelacton (15 g) im Rohr vorsichtig mit Phosphoroxychlorid (10 g) 15 Stunden lang auf 130°[2]), so entsteht mit wechselnder Ausbeute (im günstigsten Falle 60 %) das 1-Chlor-2-phenyl-5-methyl-cumaron.

Der Rohrinhalt ist dickflüssig und dunkelgrün, beim Öffnen ist starker Druck vorhanden. Man löst in Wasser, digeriert mit Natronlauge und destilliert den getrockneten Ätherauszug, wobei das Chlorid bei 10 mm Druck und 175° als bald erstarrender Körper übergeht, der aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 85.5° krystallisiert.

0.1590 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

$C_{15}H_{11}OCl$. Ber. Cl 14.46. Gef. Cl 14.90.

---

bromieren. Das Bromid siedet bei 203° und 23 mm Druck, erstarrt alsbald und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 81°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt nur schwache Rotfärbung, salpetrige Säure ist ohne Einwirkung.

0.1452 g Sbst.: 0.1010 g AgBr.

$C_{14}H_9OBr$. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.6.

[1]) B. **30**, 130 [1897].

[2]) Bei 120° ist meist keine Einwirkung zu beobachten, oberhalb 130° häufig völlige Verkohlung.

Reduziert man die Chlorverbindung (oder das Bromid, s. u.) mit Natrium und Alkohol (vergl. oben), so entsteht leicht und glatt das bei 45° schmelzende, in kleinen weißen Nadeln krystallisierende 2-Phenyl-5-methyl-cumaran. Sdp. 170° bei 14 mm Druck.

0.1328 g Sbst.: 0.4192 g CO_2, 0.0791 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.71, H 6.66.
Gef. » 86.04, » 6.73.

Bei der Behandlung dieses Cumarans (2.5 g) in Eisessig (25 ccm) mit Brom (2 g in 10 ccm Eisessig) erhält man leicht das in derben, spießigen Nadeln krystallisierende 4(?)-Brom-2-phenyl-5-methyl-cumaran vom Schmp. 125°, aus dem durch Alkali kein Halogen mehr abspaltbar ist.

0.2361 g Sbst.: 0.1541 g AgBr.

$C_{15}H_{13}OBr$. Ber. Br 27.68. Gef. Br 27.87.

Erhitzt man das 2-Phenyl-5-methylcumaran (3 g) mit 7 g Ätzkali und 50 ccm Alkohol 18 Stunden im Autoklaven auf 200°, so findet völlige Aufspaltung des Furanringes statt, und es entsteht in einer Ausbeute von 80 % das Phenyl-*m*-kresyl-äthylen,

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} OH \\ C(C_6H_5):CH_2 \end{cases},$$

ein fast farbloses, nicht erstarrendes, alkalilösliches Öl, das im Gegensatz zu dem Cumaran sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot färbt. Es läßt sich, wie analoge Verbindungen [1]), auch aus alkalischer Lösung ausäthern. Sdp. 205° bei 20 mm Druck.

0.1312 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.71, H 6.66.
Gef. » 85.23, » 6.90.

Die Darstellung des 2-Phenyl-5-methyl-cumarons aus dem Lacton der Phenyl-*m*-kresylessigsäure mittels Phosphortribromids oder Phosphorpentasulfids gestaltet sich gerade so wie oben für das Isomere angegeben. Die Ausbeute bei der Darstellung mit Tribromid beträgt 2.3 g aus 15 g Lacton, mit Pentasulfid ist sie kaum halb so groß. Die Verbindung bildet derbe Nadeln vom Schmp. 31° und von schwachem, süßlichem Geruch. Sdp. 168° bei 18 mm Druck. Die intensiv orangerote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure verblaßt rasch beim Erwärmen.

0.1086 g Sbst.: 0.344 g CO_2, 0.0602 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.76.
Gef. » 86.39, » 6.20.

---

[1]) Stoermer und Kippe, B. **36**, 3998 [1903].

Beim Bromieren des Cumarons in Schwefelkohlenstofflösung im Sonnenlicht erhält man leicht das bei 95° schmelzende 1-Brom-2-phenyl-5-methyl-cumaron, das sich mit konzentrierter Schwefelsäure nur vorübergehend blaßrot färbt.

0.2230 g Sbst.: 0.1420 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr$. Ber. Br 26.94. Gef. Br 27.1.

Durch Einwirkung von Salpetersäure und Nitrit in Eisessiglösung geht es leicht in das bei 119—120° schmelzende 1-Nitro-2-phenyl-5-methyl-cumaron über, das in kleinen, gelben Krystallwarzen aus Alkohol krystallisiert.

0.1075 g Sbst.: 0.2822 g CO_2, 0.0432 g H_2O. — 0.2087 g Sbst.: 9.7 ccm N (8°, 772 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.15, H 4.34, N 5.53.
Gef. » 71.59, » 4 59, » 5.80.

Die Umwandlung des Lactons in das 1-Phenyl-5-methyl-cumaron erfolgt hier ebenfalls nur schwierig und mit geringer Ausbeute. Die Gewinnung ist genau die gleiche wie bei dem obigen Isomeren, nur ist die Isolierung schwieriger, weil das bei der Wasserdampf-Destillation auskrystallisierende Produkt, das unscharf zwischen 100° und 102° schmilzt, ein Gemisch des hochschmelzenden Isomeren mit dem vom Schmp. 31° ist. Beim Auswaschen mit Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis auf 135.5°, wo er konstant blieb. Die erhaltenen kleinen, silberglänzenden Nädelchen gaben mit konzentrierter Schwefelsäure jetzt eine intensiv gelbe Färbung, die allmählich in Dunkelgrün überging. Auch hier konnte die Identität mit dem durch Kondensation erhaltenen 1-Phenyl-5-methylcumaron leicht durch Vergleich und Mischprobe erwiesen werden. Aber auch die Ausbeute an diesem Produkt, gewonnen (wie oben) aus reinem *m*-Homosalicylaldehyd vom Schmp. 61°[1]), Phenylchloressigsäure und Alkali im Rohr bei 200—205°, läßt sehr zu wünschen übrig. Der Schmelzpunkt der Mischprobe lag genau bei 135°.

0.1190 g Sbst.: 0.3780 g CO_2, 0.0659 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.76.
Gef. » 86.69, » 6.10.

2-Anisyl-cumaron und 2-Anisyl-4-methyl-cumaron.

Zur Gewinnung des 2-Anisylcumarons bedurfte es des bisher nicht bekannten *o*-Oxyphenyl-anisylessigsäurelactons, das in ähnlicher Weise wie die anderen Lactone aus Anisaldehyd-cyanhydrin, Phenol und 73-prozentiger Schwefelsäure gewonnen wurde.

---

[1]) Vergl. Fries und Klostermann, B. **39**, 872 Anm. 2 [1906].

10 g Cyanhydrin, mit 12 g Phenol innig gemischt, werden langsam in 50 g 73-prozentiger Schwefelsäure eingetragen. Die bald lebhaft einsetzende Reaktion ist nach ca. 1/4 Stunde beendigt, wonach der feste Rückstand mit Sodalösung digeriert wird. Das schwach gelb bis rot gefärbte Pulver wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis die farblosen Nadeln bei 178° schmelzen.

0.2481 g Sbst.: 0.6800 g CO_2, 0.1180 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.90, » 5.32.

Leider gelang es nicht, bei der Einwirkung von Tribromid oder Pentasulfid das zugehörige Anisylcumaron zu erhalten; nur Spuren eines festen Körpers waren faßbar, die im Gegensatz zu dem Lacton sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot färbten. Dagegen war es möglich, aus dem homologen *p*-Kresyl-anisyl-essigsäurelacton das betreffende Anisyl-methyl-cumaron[1]) darzustellen.

Die Darstellung des Lactons erfolgte wie oben aus 7 g Anisaldehydcyanhydrin, 10 g *p*-Kresol und 40 g 73-prozentiger Schwefelsäure. Es bildet schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 135°. Ausbeute 60 %.

0.1680 g Sbst.: 0.4637 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.27, » 5.86.

Erhitzt man 10 g des Lactons mit 25 g Tribromid 12 Stunden auf 220° und behandelt das Reaktionsprodukt in alkalischer Lösung mit Wasserdampf, so geht das alsbald krystallinisch erstarrende 2-Anisyl-4-methyl-cumaron über, das aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 73.5° herauskommt und mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle Eosinfärbung gibt. Ausbeute nur 4 %.

0.1622 g Sbst.: 0.4789 g CO_2, 0.0890 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.51, » 6.04.

Phosphorpentasulfid gibt noch erheblich schlechtere Ausbeute. Eine Wanderung des Anisylrestes in die 1-Stellung konnte hier, des geringen Beobachtungsmaterials wegen, nicht festgestellt werden. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man ein (nicht genauer untersuchtes) Öl, wohl das zugehörige Cumaran.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid und -tribromid auf halogenierte Lactone.

(Bearbeitet von K. Hildebrandt.)

Die für die Untersuchung notwendigen Lactone wurden nach der allgemeinen Methede aus *p*-Chlorphenol bezw. *p*-Bromphenol und Mandelsäure

[1]) Dargestellt von Karl Hildebrandt. Dissert., Rostock 1906, S. 43.

gewonnen. Ersteres (I) bildet schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 125°, ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, sowie in heißem Alkohol und Eisessig, letzteres (II) stellt eben solche Nädelchen vom Schmp. 123° dar. Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen ca. 60 % der Theorie.

I. 0.2153 g Sbst.: 0.5412 g CO_2, 0.0724 g H_2O. — 0.1890 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{14}H_9O_2Cl$. Ber. C 68.71, H 3.68, Cl 14.51.
Gef. » 68.55, » 3.71, » 14.44.

II. 0.2187 g Sbst.: 0.4652 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.2318 g Sbst.: 0.1514 g AgBr.

$C_{14}H_9O_2Br$. Ber. C 58.12, H 3.14, Br 27.66.
Gef. » 57.98, » 3.29, » 27.78.

Erhitzt man *o*-Oxy-*p*-chlordiphenyl-essigsäurelacton (15 g) mit Phosphoroxychlorid (9.5 g) im Rohr langsam auf 145° und erhält den Inhalt dann noch 9 Stunden auf dieser Temperatur, so bildet der Rohrinhalt eine bräunliche, dicke, mit Nadeln durchsetzte Flüssigkeit. Diese wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, erhitzt und dann mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, das 1-Chlor-2-phenyl-4'-chlor-cumaron, krystallsiert aus Alkohol in schönen, langen, silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 122°. Ziemlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute ca. 60 % der Theorie.

0 1297 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.0378 g H_2O. — 0.1302 g Sbst.: 0.1430 g AgCl.

$C_{14}H_8OCl_2$. Ber. C 63.87, H 3.04, Cl 26.96.
Gef. » 63.76, » 3.23, » 27.21.

Durch Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht lediglich das schon bekannte 2-Phenylcumaran vom Schmp. 39°.

Erhitzt man das Lacton (10 g) mit Phosphortribromid (25 g) am Steigrohr 12 Stunden im Ölbade auf 200°, so entsteht in einer Ausbeute von 30 % das 2-Phenyl-4'-chlor-cumaron vom Schmp. 34° (Isolierung wie oben). Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure leuchtend orange. Die gleiche Verbindung entsteht auch mit Phosphorpentasulfid in einer Ausbeute von 20 %.

0.1502 g Sbst.: 0.4041 g CO_2, 0.0558 g H_2O. — 0.2083 g Sbst.: 0.1350 g AgCl, 0.2973 g Sbst.: 0.1901 g AgCl.

$C_{14}H_9OCl$. Ber. C 73.52, H 3.94, Cl 15.53.
Gef. » 73.36, » 4.12, » 15.68, 15.79.

Zahlreiche Versuche, mit Hilfe von Tribromid im Rohr bei höherer Temperatur das 1-Phenyl-4'-chlor-cumaron zu gewinnen,

schlugen fehl; es wurde niemals ein höher schmelzendes Produkt beobachtet.

Die Darstellung des 1-Chlor-2-phenyl-4'-brom-cumarons erfolgte genau, wie angegeben, aus dem bromierten Lacton. Der Körper bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 119° aus verdünntem Alkohol. Ausbeute ca. 60 %.

0 2861 g Sbst.: 0,3089 g AgCl + AgBr = 0.1355 g AgCl, 0.1734 g AgBr.

$C_{14}H_8OClBr$. Ber. Cl 11.52, Br 26.01.
Gef. » 11.70, » 25.76.

Das mit Hilfe von Phosphortribromid oder -pentasulfid gewonnene 2-Phenyl-4'-brom-cumaron bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 38°, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure prachtvoll orangerot färben. Ausbeute ca. 20 % der Theorie.

0.2120 g Sbst.: 0.4775 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1625 g Sbst.: 0.1109 g AgBr.

$C_{14}H_9OBr$. Ber. C 61.54, H 3.29, Br 29.28.
Gef. » 61.41, » 3.34, » 29.04.

Auch hier war es nicht möglich, die durch Phenylwanderung entstehende 1-Phenylverbindung zu isolieren.

Rostock, im Juni 1911.

---

245. Arthur Rosenheim und A. Garfunkel: Zur Kenntnis der Kobaltinitrite.

(Eingeg. am 20. Juni 1911; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung der komplexen Kobaltinitrite fanden A. Rosenheim und I. Koppel[1]) eine Reihe von Salzen, die weniger als sechs Nitritgruppen im komplexen Anion enthielten. Da in Bestätigung der Wernerschen Theorie alle bisher untersuchten Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts sechs Gruppen um das Zentralatom »koordiniert« enthalten, so mußten in diesen Anionen Sauerstoffatome, Hydroxylgruppen oder Wassermoleküle die an der Zahl sechs fehlenden Nitritgruppen ersetzen. Die Untersuchung solcher hydroxylhaltigen komplexen Anionen, von denen bisher nur wenige bekannt sind[2]), ist für die Kenntnis der Komplexverbindungen von wesentlichem Interesse.

---

[1]) Z. a. Ch. **17**, 35 [1898].

[2]) Vergl. Z. a. Ch. **65**, 173 [1909].

Neuerdings haben K. A. Hofmann und K. Buchner[1]) zwei Salze eines Kobalt-3-hydroxo-3-nitrit-Anions dargestellt, ohne die Beziehung dieser Verbindungen zu den oben erwähnten festzustellen, eine Lücke, zu deren Ausfüllung die folgende Untersuchung unternommen wurde. Es gelang hierbei nachzuweisen, daß alle diese Salze derselben Körperklasse angehören, und es wurde die Existenz zweier isomeren Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite sehr wahrscheinlich gemacht, eine Isomerieart, die nach der Wernerschen Theorie existieren mußte, die aber, soweit uns bekannt ist, bisher noch in keinem Falle experimentell realisiert werden konnte. Ferner wurde bei diesen Versuchen eine neue Verbindungsreihe, die Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite, dargestellt.

I. Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite.

K. A. Hofmann und K. Buchner haben durch Zusatz von Guanidiniumcarbonat zu einer gemischten Lösung von Kobaltsulfat, Natriumnitrit und Essigsäure zwei Verbindungen erhalten: ein in roten Nadeln krystallisierendes, in Wasser mit rosa Farbe lösliches Kobalt-3-guanidinium-3-hydroxo-3-nitrit:

$$[CN_3H_6]_3[Co(OH)_3(NO_2)_3]$$

und ein in großen granatroten Prismen krystallisierendes, in Wasser mit bräunlich gelbroter Farbe lösliches natriumhaltiges Salz:

$$(CN_3H_6)_2Na[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

Wir gingen bei der Darstellung dieser Verbindungen direkt von konzentrierten Lösungen von reinem Kobalt-3-natrium-6-nitrit aus, was den Vorteil gegenüber der obigen Methode hat, daß die Lösungen nicht so natriumhaltig sind und die Salze daher leichter gereinigt werden können. Wurde einer konzentrierten Lösung von 1 Mol. $Na_3Co(NO_2)_6$ 1 Mol. Guadiniumcarbonat zugesetzt, so krystallisierten beim Stehen über Schwefelsäure aus der braungelben Lösung große bernsteingelbe Tafeln aus, die aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert wurden. Das Salz war ein Kobalt-6-nitrit:

$$(CN_3H_6)_2Na[Co(NO_2)_6].$$

$CoNaC_2N_{12}H_{12}O_{12}$.

Ber.	Na 4.84,	Co 12.40,	N 35.40,	N (aus NO_2) 17.70.
Gef.	» 4.66, 4.59,	» 12.35, 12.20,	» 35.02, 35.08,	» » » 17.29.

Der Gesamtstickstoff wurde nach Dumas, der Nitritstickstoff durch Kochen der Substanz mit Harnstoff[2]) bestimmt.

Das Salz gibt in Wasser eine braungelbe, auch in der Wärme ganz beständige Lösung und zeigt alle Reaktionen der Kobalt-6-nitrite.

---

[1]) B. **42**, 3389 [1909]. [2]) Z. a. Ch. **17**, 39 [1898].

Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol. $Na_3Co(NO_2)_6$ etwa 3 Mol. Guanidiniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an und liefert beim Einengen über Schwefelsäure zunächst große, granatrote, glänzende Krystalle, die in allen Eigenschaften mit dem zweiten der von Hofmann und Buchner beschriebenen Salze übereinstimmen. Nur erschien uns die Farbe der wäßrigen Lösung ausgesprochen tiefrot, nicht »bräunlich-gelbrot«. Die Verbindung wurde aus kaltem Wasser umkrystallisiert und war dann, abweichend von dem Befund von Hofmann und Buchner, natriumfrei [1]).

$$(CN_3H_6)_3[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

$CoC_3N_{12}H_{21}O_9$.	Ber.	Co 13.78,	C 8.41,	N 39.37,	N (aus NO_2) 9.84.	
	Gef.	» 13.87, 13.54,	» 8.21,	» 39.65,	» » » 9.70, 9.65.	

Die wäßrige Lösung der Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig und zersetzt sich erst beim Kochen unter Abscheidung von Kobaltioxyd. Um einwandsfrei nachzuweisen, daß die Verbindung natriumfrei sei, haben wir gewogene größere Mengen des Salzes mit Schwefelsäure abgeraucht, das Kobaltsulfat mit dem eventuell vorhandenen Natriumsulfat zur Wägung gebracht und dann den Kobaltgehalt des Sulfates elektrolytisch bestimmt.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung, teilweise auch neben derselben, schieden sich schöne, dunkelziegelrote Nadeln in großer Menge aus. Dieses Salz, das leichter löslich war als das erstere, stimmte in allen äußeren Eigenschaften mit dem ersten der beiden von Hofmann und Buchner beschriebenen Verbindungen überein. Die Analyse führte hier in Übereinstimmung mit Hofmann und Buchner zu der Formel:

$$(CN_3H_6)_3[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

$CoC_3N_{12}H_{21}O_9$.	Ber.	Co 13.78,	N 39.37,	N (aus NO_2) 9.84.
	Gef.	» 13.58, 13.64,	» 39.50,	» » » 9.62, 9.55.

Hiernach sind diese beiden Verbindungen gleich zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich, abgesehen von ihren äußeren Eigenschaften, durch ihre Löslichkeit, die noch exakter zu bestimmen ist, und einige Fällungsreaktionen. Da mithin bloßer Dimorphismus ausgeschlossen ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß hier Stereoisomerie vorliegt; denn nach dem Wernerschen Oktaederschema müssen bei Koordinationsverbindungen mit sechs koordinierten

---

[1]) Hr. Hofmann hat, wie er uns privatim mitteilt, unser Resultat bestätigen können. Arbeitet er jedoch in der früher von ihm angewandten natriumreichen Lösung, so erhält er auch jetzt das beschriebene natriumreiche Salz.

Gruppen, von denen drei sich von den anderen unterscheiden, Isomere auftreten können, indem die drei gleichartigen Gruppen entweder die drei Ecken einer Oktaederfläche einnehmen oder nicht. Dieser mögliche Fall ist, wie oben erwähnt, bisher noch nicht experimentell beobachtet; er kann hier vorliegen; doch sind uns gegenwärtig noch keine Wege bekannt, um das Bestehen dieser Isomerie zu beweisen und die Zuerteilung der Konfigurationsformeln an die einzelnen Verbindungen zu ermöglichen.

Versuche über die eventuelle Umwandlung der beiden Isomeren in einander und über ihre relative Beständigkeit stehen noch aus; es scheint, daß bei höherer Temperatur (etwa 30°) die zweite — die roten Krystallnadeln — in größerer Menge entsteht.

Versetzt man eine wäßrige Lösung der ersteren Verbindung — der granatroten Krystalle — mit einer Lösung von Thallonitrat, so fällt sofort ein sehr schwer löslicher, mikrokrystallinischer, zinnoberroter Niederschlag aus. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab die Formel:

$$Tl_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

$CoTl_2N_3H_4O_9$. Ber. Co 8.98, Tl 62.11, N 5.09.
Gef. » 8.80, » 61.05, 60.93, » 5.15.

Das Salz ist sehr beständig und wird selbst durch siedendes Wasser nicht zersetzt.

Behandelt man in derselben Weise eine Lösung des zweiten Guanidiniumsalzes — hellrote Nadeln — mit Thallonitrat, so bleibt die Lösung zunächst klar und gibt erst nach einigen Minuten glänzende braunrote Krystallnadeln. Auch diese wurden über Schwefelsäure getrocknet und ergaben bei der Analyse die Formel:

$$Tl_2(CN_3H_6)[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

$CoTl_2CN_6H_9O_9$. Ber. Co 8.44, Tl 57.08, N 11.78.
Gef. » 8.50, » 56.50, » 11.52, 11.35.

Dieses Salz ist in Wasser viel löslicher als das zinnoberrote Salz; die wäßrige Lösung scheidet jedoch beim Kochen Kobaltioxyd ab. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Essigsäure und erwärmt, so fällt die zinnoberrote guanidinfreie Verbindung aus.

Rosenheim und Koppel haben ein Zinksalz beschrieben, das den Analysenresultaten nach — die Formel wurde damals dualistisch angegeben als $2ZnO, Co_2O_3, 3N_2O_3, 11H_2O$ — offenbar zu der Gruppe der Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite gehört. Wir haben diese Verbindung nach den früheren Angaben dargestellt: durch Einleiten nitroser Gase, entwickelt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, in eine wäßrige Sus-

pension von je 1 Mol. frisch gefällten Kobaltcarbonats und Zinkcarbonats unter äußerer Kühlung und häufigem Umschütteln, erhält man eine tief purpurrote Lösung. Diese gibt beim Einengen über Schwefelsäure im Vakuum aus sirupöser Lauge große purpurrote Prismen, die durch Zentrifugieren getrocknet wurden. Die Analyse führte in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten — es wurde jetzt nur 1 Mol. Wasser mehr gefunden — zu der Formel:

$$ZnH[Co(OH)_3(NO_2)_3] + 4H_2O.$$

$CoZnN_3H_{12}O_{13}$. Ber. Co 15.32, Zn 16.99, N 11.00.
Gef. » 15.82, 15.95, » 16.69, 16.40, » 10.80, 10.72.

Das Salz ist in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich, kann aber aus beiden Lösungen nicht wieder erhalten werden, da sie sich zersetzen. Auch in trocknem Zustande gibt es bald salpetrige Säure ab und verwittert.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Thallonitrat, so scheidet sich sofort das zinnoberrote Thalliumsalz ab.

$CoTl_2N_3H_4O_9$. Ber. Co 8.98, Tl 62.11.
Gef. » 8.55, » 61.05.

Dadurch ist der Beweis geführt, daß das Zinksalz derselben Verbindungsklasse angehört, wie die von Hofmann und Buchner beschriebenen Guanidiniumsalze.

Durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Zinksalzes erhält man, wie schon Rosenheim und Koppel fanden, ein krystallinisches Silbersalz. Dieses ist übereinstimmend mit den früheren Analysenresultaten zu formulieren als:

$$Ag_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

Es ist also ganz analog dem obigen zinnoberroten Thalliumsalze und steht in naher Beziehung zu einem von Hofmann und Buchner beschriebenen Silbersalze:

$$Ag(CN_3H_6)_2[Co(OH)_3(NO_2)_3].$$

Als Zwischenglied zwischen den Kobalt-6-nitriten und den oben beschriebenen Kobalt-3-hydroxo-3-nitriten existiert noch eine Reihe von Kobalt-2-hydroxo-4-nitriten. Rosenheim und Koppel haben die Existenz einer Reihe dieser Salze sehr wahrscheinlich gemacht; jedoch kann man in reinem Zustand nur das Strontiumsalz darstellen. Wir haben dieses Salz in ganz analoger Weise, wie das oben beschriebene Zinksalz gewonnen. Es krystallisiert in granatroten kleinen Prismen, ist in Wasser löslich, jedoch sowohl in der Lösung wie in festem Zustande recht unbeständig, da es salpetrige Säure abgibt. Die

Analyse führte in vollständiger Übereinstimmung mit den Resultaten von Rosenheim und Koppel zu der Formel:

$$SrH[Co(OH)_2(NO_2)_4].4H_2O.$$

$CoSrN_4H_{11}O_{14}$.	Ber.	Co 13.48,	Sr 20.06,	N 12.82.
	Gef.	» 13.60, 13.70,	» 19.83, 19.70,	» 12.75, 12.65.

II. Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite.

In dem Bestreben, die nicht sehr rationelle Darstellungsweise der Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite zu verbessern und insbesondere andere Metallsalze dieser Reihe zu erhalten, wollten wir die Salze sehr schwacher, leicht hydrolytisch abspaltbarer Säuren auf Kobalt-3-natrium-6-nitrit einwirken lassen. Wir verwendeten zu diesem Zwecke unter anderem Metallacetylacetonate [1]) und erreichten hierbei allerdings nicht die beabsichtigte Wirkung, fanden aber, daß man so eine andere Verbindungsklasse erhält, Salze eines einwertigen komplexen Anions, die in mehrfacher Hinsicht theoretisches Interesse hat.

Behandelte man eine konzentrierte Lösung von Kobalt-3-natrium-6-nitrit in der Kälte mit einem Metallacetylacetonat, indem man sie einfach mit dem Salze verrieb, so ging die ursprünglich braungelbe Farbe des 6-Nitrites in purpurrot über, und aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Stehen rote Nadeln aus. Da diese keines der angewendeten Schwermetalle, sondern nur Natrium enthielten, wurde zur Darstellung der Verbindung folgendermaßen verfahren.

Aus 8 g Acetylaceton und 3.2 g Natriumhydroxyd wurde eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumacetylacetonat dargestellt und diese mit einer konzentrierten Lösung von 15 g $Na_3Co(NO_2)_6$ versetzt. Nach etwa zehn Minuten wurde von einem geringen Rückstande abfiltriert, und nach einigem Stehen an der Luft krystallisierten große Mengen der purpurroten Nadeln aus. Diese wurden aus kaltem Wasser umkrystallisiert; ihre Analyse führte zu der Formel

$$Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2] + 5H_2O.$$

$CoNaC_{10}N_2H_{24}O_{13}$.	Ber.	Co 12.72,	Na 4.97,	N 6.05.
	Gef.	» 12.90, 12.85,	» 4.81, 4.83,	» 6.10, 5.95.
	Ber.	C 25.86,	H 5.48,	H_2O 19.40.
	Gef.	» 26.05, 26.14,	» 5.72,	» 19.18, 19.10.

---

[1]) Es wurden das bisher unbekannte Zink-acetylacetonat und Cadmium-acetylacetonat durch Einwirkung von Natrium-acetylacetonat auf die Metallsulfate dargestellt. Die Acetylacetonate krystallisieren aus warmem absolutem Alkohol in schönen, weißen Nadeln.

$Zn(C_5H_7O_2)_2$.	Ber. Zn 24.87.	Gef. Zn 24.70.
$Cd(C_5H_7O_2)_2$.	» Cd 37.26.	» Cd 36.02.

Das Wasser ist in dieser Verbindung als Krystallwasser enthalten und nicht im Anion komplex gebunden. Sie verliert dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum schon nach zwei Stunden vollständig, ohne dabei zersetzt zu werden; nur die Farbe der Krystalle wird etwas heller. Demgemäß erhält man die Verbindung auch direkt wasserfrei in dünnen, hellroten Nadeln, wenn man die Lösung bei ca. 30° krystallisieren läßt.

$Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$.

$CoNaC_{10}N_2H_{14}O_8$.	Ber.	Co 15.54,	Na 6.07,	N 7.40,	C 31.68,	H 3.72.
	Gef.	» 15.40,	» 6.31,	» 7.30,	» 31.75,	» 4.20.

Von den sechs Koordinationsstellen des dreiwertigen Kobalts sind hiernach vier durch die beiden Acetylaceton-Moleküle besetzt, die einmal durch Hauptvalenzen und dann durch Nebenvalenzen gebunden sind. Daß die 1.3-Diketone derartige »innere Komplexsalze« bilden, ist bei einigen Verbindungen des zweiwertigen Platins von A. Werner[1]), dann an Verbindungen der Halogenide des Siliciums, Zinns und Titans von Rosenheim, Loewenstamm und Singer[2]) und vor allem von W. Dilthey[3]) gezeigt worden; der letztere hat die Konstitution dieser Verbindungen in ausgezeichneter Weise aufgeklärt[4]). Die dort gemachte Annahme, daß die 1.3-Diketone wahrscheinlich in der Enolform den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzen, also hier durch Hauptvalenz binden, dann aber mit dem Ketonsauerstoffatom durch Nebenvalenz eine zweite Koordinationsstelle besetzen, erhält durch die Auffindung der vorliegenden Stoffe eine weitere Stütze. Diese Verbindungen sind ferner Analoga der von Tschugaeff[5]) beschriebenen Kobalt-2-dimethylglyoximin-2-nitrite.

Die wäßrige Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes gibt mit den Salzlösungen einwertiger Elemente, der Alkalien, des Thalliums, Silbers sehr charakteristische, schwer lösliche Niederschläge. Mit anderen Salzen wurden bisher charakteristische Umsetzungsprodukte nicht erhalten.

Das Kaliumsalz scheidet sich quantitativ bei Zusatz von Kaliumchlorid zur verdünnten Lösung des Natriumsalzes in haarfeinen, hellbräunlichroten Nadeln ab.

---

1) B. **34**, 2584 [1901]. 2) B. **36**, 1838 [1903].

3) B. **36**, 923, 1595, 3207 [1903]; **37**, 588 [1904]; A. **344**, 300 [1905].

4) Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorgan. Chem. II. Auflage, S. 240.

5) B. **41**, 2231 [1908].

$K[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2] + H_2O$.

$CoKN_2C_{10}H_{16}O_9$. Ber. Co 14.57, K 9.66, C 29.63, H 3.48.
Gef. » 14.55, » 9.83, » 29.41, » 3.92.

Diesem Kaliumsalz äußerlich gleich sind das Ammonium-, Caesium- und Rubidiumsalz.

Das Thalliumsalz fällt als mikrokrystallinischer, bräunlichgelber Niederschlag aus.

$Tl[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$.

$CoTlN_2C_{10}H_{14}O_8$. Ber. Co 10.67, Tl 36.91.
Gef. » 11.00, » 36.65.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Silbernitratlösung, so scheidet sich allmählich ein in rotbraunen, glänzenden Nadeln krystallisierendes Silbersalz ab.

$Ag[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$.

$CoAgN_2C_{10}H_{14}O_8$. Ber. Co 13.20, Ag 24.15, N 6.29.
Gef. » 13.05, » 23.90, 23.85, » 6.31.

Wendet man aber eine gesättigte Lösung des Natriumsalzes an, der man eine konzentrierte Silbernitratlösung zusetzt, so fällt sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus.

$Ag_2[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_3]$.

$CoAg_2N_3C_{10}H_{14}O_{10}$.
Ber. Co 9.66, Ag 35.33, C 19.64, H 2.31, N 6.89.
Gef. » 9.91, 10.05, » 35.34, 35.40, » 19.80, » 2.24, » 7.00.

Die ungezwungene Auslegung dieser Verbindung im Sinne der Wernerschen Theorie macht einige Schwierigkeiten. Werner führt zwar zahlreiche Komplexverbindungen mit koordinativ gesättigten Kationen an, die Salzmoleküle addieren[1]) und ordnet sie seinen Anschauungen ein, z. B.

$$\left[Co\,{}^{NCS}_{(NH_3)_5}\right](NO_3)_2 + AgNO_3 = \left[Co\,{}^{NCSAg}_{(NH_3)_5}\right](NO_3)_3.$$

Diese Annahmen lassen sich aber unseres Erachtens auf dieses komplexe Anion nicht ohne weiteres übertragen; man müßte annehmen, daß eins der Acetylaceton-Radikale nur eine Koordinationsstelle besetzte, was bei der Beständigkeit des Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrit-Anions wenig wahrscheinlich ist. Die mögliche Annahme, daß dieses Salz nicht einen dritten Nitritrest, sondern einen Nitratrest — aus der Fällung mit Silbernitrat in konzentrierter Lösung — enthielt, wurde dadurch widerlegt, daß der Stickstoffgehalt durch Kochen mit Harnstoff ermittelt wurde.

Wird eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes $Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$ zum Sieden erhitzt, so scheiden sich braune, flockige Zersetzungs-

[1]) »Neuere Anschauungen« usw., II. Auflage, S. 181 u. ff.

produkte und daneben tiefdunkelgrüne Krystalle ab. Die letzteren sind in Äther löslich und erwiesen sich daraus umkrystallisiert als das zuerst von Urbain und Debierne[1]) erhaltene Kobaltiacetylacetonat, das man so in großen Mengen darstellen kann. Schmp. 240°.

$Co(C_5H_7O_2)_3$.

$CoC_{15}H_{21}O_6$. Ber. Co 16.58, C 50.58, H 5.90.
Gef. » 16.49, » 50.71, » 5.75.

Setzt man zu einer Lösung, aus der das Natriumsalz, $Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$, auskrystallisiert ist, weiter Natriumacetylacetonat hinzu, so erstarrt nach einiger Zeit die Lösung zu einem Gemenge von feinen Nadeln, die man am besten nach folgender Vorschrift erhält. Zu einer konzentrierten Lösung von 1 Mol. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ setzt man 1 Mol. Natriumacetylacetonat. Nach dem Auskrystallisieren des oben beschriebenen Natriumsalzes gibt man zur Lauge noch 2 Mol. Acetylacetonat. Die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, den man absaugt, durch Waschen mit kaltem Wasser von geringen Mengen des roten Salzes befreit und dann trocknet. Die Verbindung besteht aus hellrosa gefärbten, haarfeinen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und unterscheidet sich dadurch von dem ihr äußerlich gleichen, aber in Alkohol sehr leicht löslichen Kobaltoacetylacetonat, $Co(C_5H_7O_2)_2$. Die Analyse zeigte, daß ein Acetylacetonat des zweiwertigen Kobalts vorliegt.

$Na[Co(C_5H_7O_2)_3]$.

$CoNaC_{15}H_{21}O_6$. Ber. Co 15.57, Na 6.08, C 47.49, H 5.58.
Gef. » 15.72, 15.86, » 6.01, 5.93, » 47.28, » 5.82.

Es sei noch hervorgehoben, daß diese Verbindung die Farbreaktion des Acetylacetons mit Eisenchlorid gibt, während diese bei den Lösungen der oben beschriebenen komplexen Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitriten ausbleibt.

Andere 1.3-Diketone, wie Benzoylaceton, sowie Acetessigester, bilden, wie zu erwarten war und wie uns vorläufige Versuche bestätigt haben, schön krystallisierende komplexe Kobaltverbindungen, die den oben beschriebenen offenbar analog sind.

Berlin, 8. Juni 1911. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

[1]) C. r. **129**, 304 [1899].

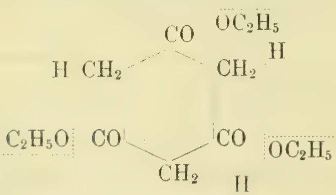
246. Hermann Leuchs und Fritz Simion: Über die bei der Darstellung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters entstehenden Nebenprodukte.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

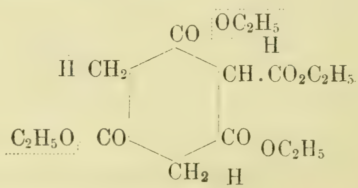
(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Unter den Bedingungen der bekannten Baeyerschen Synthese des genannten Esters findet, wie früher[1]) nachgewiesen worden ist, eine teilweise Spaltung des Malonesters unter Aufnahme von Alkohol in Essigester und Kohlensäureester statt. Dies ist dann der Grund, warum eben durch Vereinigung von einem Molekül Essigester mit 2 Mol. Malonester ein unsymmetrisches Derivat des Phloroglucins, der Dicarbonsäureester, sich bildet an Stelle des zu erwartenden Triesters.

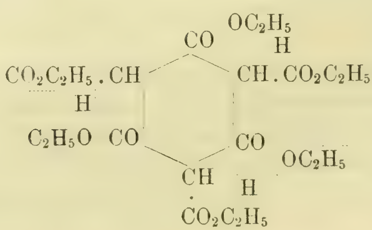
Das Vorhandensein von Malonester und Essigester in der Reaktionsmasse läßt aber eine ringschließende Kondensation noch in anderer Weise möglich erscheinen. Eine Vereinigung dreier Moleküle Essigester würde das Phloroglucin selbst geben; eine solche zweier Moleküle und eines Mol. Malonesters den Phloroglucin-monocarbonsäureester; und schließlich könnte doch auch Malonester für sich zusammentreten und müßte so den Tricarbonsäureester liefern:



I.



II.



III.

Die vorliegende Arbeit enthält die in dieser Hinsicht unternommene Untersuchung der Nebenprodukte.

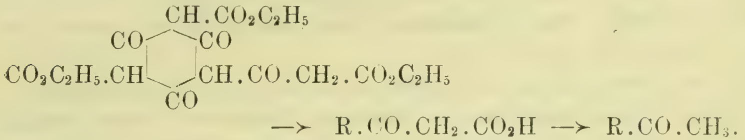
---

[1]) H. Leuchs und A. Geserick, B. **41**, 4172 [1908]; R. Willstätter, B. **32**, 1272 [1899].

Nach dem früher beschriebenen Verfahren erhält man sehr reinen Diester, wenn man die Abscheidung nur mit einem Teil der berechneten Säuremenge vornimmt.

Das Filtrat gibt dann bei weiterem Ansäuern einen harzigen Niederschlag, der frei von Diester ist und nach längerem Stehen teilweise krystallinisch wird.

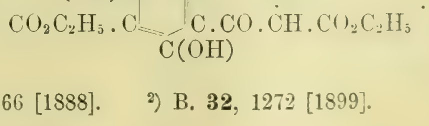
Wir haben daraus in umständlicher Weise fünf verschiedene Körper isoliert. Am reichlichsten fand sich ein bei 96° schmelzender Ester vor; seine Menge betrug gegen 3 % des verbrauchten Malonesters und 12 % des entstandenen Diesters. Auf Grund der Verbrennungswerte, der Bestimmung des Molekulargewichts und der Überführbarkeit in Phloroglucin haben wir ihn lange für den gesuchten Tricarbonsäureester gehalten, bis die Ermittlung der Äthoxylzahl und die Untersuchung der Derivate zeigten, daß ihm die Formel $C_{17}H_{20}O_{10}$ und folgende Konstitution zukommen:



In geringer Menge fanden sich eine Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ und ein Ester $C_{14}H_{16}O_8$, die offenbar sekundär durch Einwirkung der bei der Isolierung vorhandenen alkalischen und sauren Lösung aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ durch Verseifung bezw. nachherige Kohlensäure-Abspaltung entstanden sind, wie dies oben angedeutet ist.

Einer beim normalen Gang der Verarbeitung nicht stattfindenden Reaktion infolge Temperaturerhöhung ist die Bildung eines weiteren Produktes zuzuschreiben, dessen Formel $C_{22}H_{20}O_{12}$ oder eine ähnliche ist.

Ferner stießen wir auch auf ein schon bekanntes Nebenprodukt, das bei 177—178° schmilzt und nach O. Bally[1]) ein Lacton, $C_{13}H_{12}O_8$, des Phloroglucintricarbonsäureesters darstellt, während R. Willstätter[2]) ihm die mehr Wasserstoff verlangende Formel $C_{18}H_{18}O_{11}$ zuweist. Wir haben diese letztere analytisch (Bestimmung der Äthoxyle, des Molekulargewichts) bestätigen können; da uns der Ester bei der Kalischmelze Phloroglucin lieferte, halten wir folgende Konstitution für möglich, bei der eine Vereinigung von 4 Molekülen Malonester stattgefunden hat:



¹) B. **21**, 1766 [1888]. ²) B. **32**, 1272 [1899].

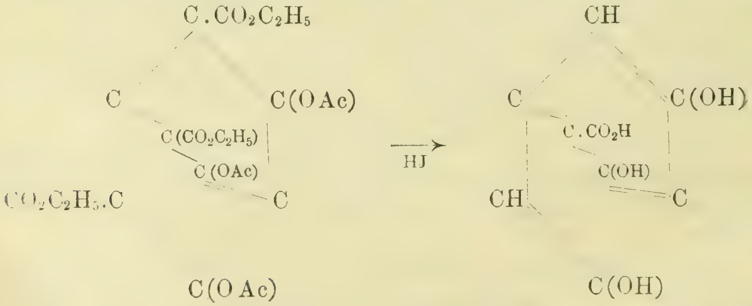
Der Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ ist eingehend untersucht worden. Die Einwirkung von freiem, überschüssigem Hydroxylamin in heißer, alkoholischer Lösung lieferte ein Monoxim, und zugleich spaltete sich ein Molekül Alkohol ab. Das Produkt dürfte folgendes Isoxazolon sein:

N———O
R.C.CH₂.CO.

Die im Kern (R) befindlichen tautomeren Ketogruppen lassen sich also auch hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht nachweisen.

Konzentrierte Salpetersäure spaltete den Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$, wohl zuerst durch Verseifung der Seitenkette und Zerfall der β-Ketosäure, zu $C_{14}H_{16}O_8$ (R.CO.CH_3) — einem Ester, der sich auch, wie erwähnt, unter den Nebenprodukten fand, und der ferner aus der Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ durch Kohlendioxyd-Abgabe sich darstellen ließ. Die Substanz ist isomer mit einem von D. S. Jerdan[1]) aus Acetondicarbonsäureester und Natrium gewonnenen Ester vom Schmp. 90°, der, gleichfalls ein Derivat des Phloroglucins, die zwei Carbäthoxyle auf Kern und Seitenkette verteilt enthält.

Die Acetylierung des Esters C_{17} gab ein Triacetylderivat von einfacher Molekulargröße, in dem außerdem eine Wasserabspaltung stattgefunden hatte. Es bietet sich dafür nur folgende Möglichkeit:



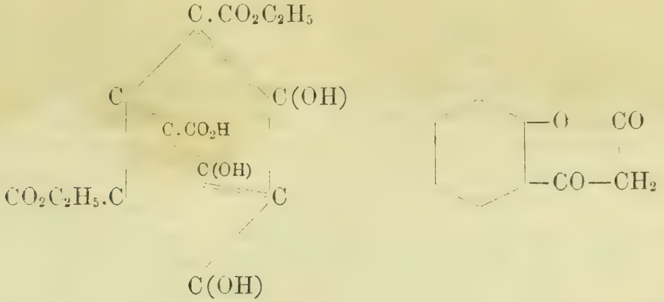
wobei das Methylen der Seitenkette mit einer tautomeren Ketogruppe des Kerns, jedenfalls der *para*-ständigen, reagiert hat.

Durch völlige Verseifung mit Jodwasserstoff und Kohlensäure-Abspaltung, haben wir eine Säure $C_9H_6O_5$ gewonnen, deren Konstitution oben angezeigt ist.

Eine Anhydrisierung des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ erfolgte übrigens auch durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist wohl in gleicher Weise zu erklären, denn eine der Mesitylen-Bildung aus Aceton ähnliche Kondensation ist nach den Eigenschaften des Anhydrids wenig wahrscheinlich.

[1]) Soc. **71**, 1111.

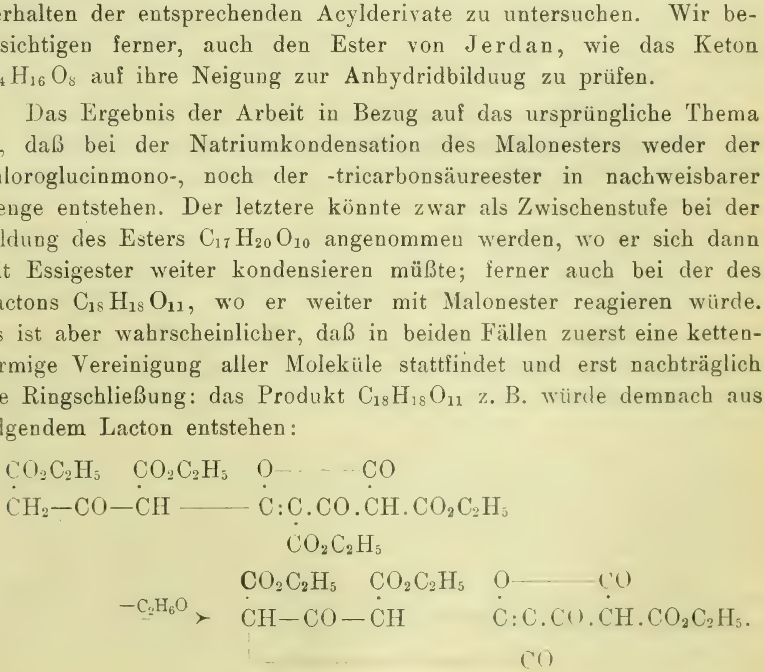
Kalte, überschüssige Natronlauge veränderte den Ester C_{17} so, daß das entstandene Produkt ein Molekül Alkohol weniger enthielt. Es dürfte auch hier, neben einer Verseifung der Seitenkette, eine Wasserabspaltung nach dem Ring hin eingetreten sein:



Eine noch mögliche Lactonbildung nach obigem Schema erscheint nach dem Verhalten der entsprechenden Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ wenig wahrscheinlich.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die beiden letzten Anhydride mit Jodwasserstoff sich nicht, wie das erste acetylierte, in die Säure $C_9H_6O_5$ haben überführen lassen. Es bleibt deshalb noch das Verhalten der entsprechenden Acylderivate zu untersuchen. Wir beabsichtigen ferner, auch den Ester von Jerdan, wie das Keton $C_{14}H_{16}O_8$ auf ihre Neigung zur Anhydridbilduug zu prüfen.

Das Ergebnis der Arbeit in Bezug auf das ursprüngliche Thema ist, daß bei der Natriumkondensation des Malonesters weder der Phloroglucinmono-, noch der -tricarbonsäureester in nachweisbarer Menge entstehen. Der letztere könnte zwar als Zwischenstufe bei der Bildung des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ angenommen werden, wo er sich dann mit Essigester weiter kondensieren müßte; ferner auch bei der des Lactons $C_{18}H_{18}O_{11}$, wo er weiter mit Malonester reagieren würde. Es ist aber wahrscheinlicher, daß in beiden Fällen zuerst eine kettenförmige Vereinigung aller Moleküle stattfindet und erst nachträglich die Ringschließung: das Produkt $C_{18}H_{18}O_{11}$ z. B. würde demnach aus folgendem Lacton entstehen:



Kondensation des Malonesters.

Die Reaktion läßt sich bequemer als bei der früheren Arbeitsweise durch Darstellung des Natriumsalzes in alkoholischer Lösung ausführen, ohne daß die Isolierung von Kohlensäureester dadurch erschwert würde.

Die verwendeten Mengen waren 200 g reiner Ester, 15 g Natrium, 200 ccm absoluter Alkohol. Das Gemisch wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols im Ölbad noch 12 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das Produkt wurde bei 0° in Wasser gelöst, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit (a) wurde zweimal mit Äther extrahiert und der Rückstand davon vereinigt mit dem während der Kondensation Übergegangenen. Das im Vakuum von Alkohol und Essigester befreite Estergemisch fraktionierte man sorgfältig zuerst unter vermindertem, dann bei gewöhnlichem Druck und erhielt schließlich 37 g Malonester (18.5%) und 14 g präparativ reinen Kohlensäureester (Hauptmenge bei 125—126°; aufgefangen von 110—135°) gegen 10.4 g früher isoliertes, analysenreines Produkt.

Die Lösung (a) wurde sofort mit 70 ccm 5-*n*. Schwefelsäure versetzt; den abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen Niederschlag krystallisierte man aus Alkohol um (b). Die Menge des direkt ausgefallenen und des durch Eindampfen der Mutterlauge (b) gewonnenen, sehr reinen und kaum gefärbten Diesters betrug 37.6 g.

Das wäßrige Filtrat (a) wurde mit noch 100 ccm 5-*n*. Säure versetzt (Gesamtsäure 1⅓ Äquiv.). Der ölige Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen halbfest, so daß er abfiltriert werden konnte. Durch Digerieren mit kaltem Äther wurde er zerlegt in ein braunrotes Öl (c) und ein darin schwer lösliches Pulver (d): 7.4 g.

Das Öl (c) schied, in 20 ccm Alkohol gelöst, bei mehrtägigem Stehen 0.25 g eines bei 165° unter Gasentwicklung schmelzenden Produktes I ab. Das Filtrat gab bei weiterem Stehen etwa 1 g eines gegen 90° schmelzenden Körpers (II).

Zwei weitere Ester wurden isoliert, als die Mutterlauge von II eine Stunde im Vakuum auf 130° erhitzt worden war. Sie zeigte dabei Gasentwicklung und färbte sich tiefrot, während gleichzeitig einige Gramm Malonester abdestillierten.

Der in Alkohol gelöste Rückstand gab nach längerem Stehen ca. 1 g eines durch kalten Petroläther zu trennenden Gemisches von etwa gleichen Teilen eines rein bei 196—197° (III) und eines bei 129° schmelzenden Esters (IV).

Das Pulver (d) wurde in 100 ccm Alkohol gelöst (f). Der gelbe Niederschlag von 1.4 g wurde nach 2 Tagen abfiltriert. Er war in heißem Benzol ganz unlöslich und enthielt Natrium. Das Salz wurde deshalb wieder in Ammoniak gelöst und durch Zugabe von viel überschüssiger Schwefelsäure zersetzt (1.1 g). Die Säure ging beim Aufkochen mit 30 ccm Alkohol teilweise in Lösung. Die Menge der nach dem Erkalten abfiltrierten, bei 170° schmelzenden Substanz (V) war 0.7 g; das Filtrat enthielt davon noch einige Zehntel gramm.

Die Mutterlauge (f) gab bei 4-tägigem Stehen 3.4 g der in Äther leicht löslichen Substanz II vom Schmp. ca. 90°. Diese enthielt geringe Mengen des Produktes vom Schmp. 129°. Durch Erhitzen des Rückstandes von (f) auf 130° wurde nichts mehr gewonnen.

Die schwefelsaure Lösung (a) wurde mit noch mehr Säure versetzt und ausgeäthert. In den Äther gingen ca. 7 g eines braunen Öles, das, in Alkohol gelöst, keine Abscheidung gab. Als es aber eine Stunde im Vakuum auf 130° erhitzt worden war, entstanden unter den gleichen Erscheinungen und in gleicher Weise, wie oben angegeben, 0.4 g des bei 196—197° schmelzenden Esters.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$.

Die bei 80—90° schmelzenden Fraktionen enthielten im allgemeinen noch etwas des Produktes vom Schmp. 165°, bisweilen auch geringe Mengen des Esters IV. Vom ersteren wurden sie befreit durch Aufnehmen in kaltem Petroläther, wovon zur Lösung gegen 500 Tle. gebraucht wurden, vom zweiten, das ebenfalls sich löst, durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol.

Der so gereinigte Ester wurde für die Analyse noch zweimal aus je 20 Volumteilen Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt lange, verfilzte, reinweiße Nadeln vom unveränderlichen Schmp. 95½—96½°. Sie wurden bei 78° getrocknet.

$C_{17}H_{20}O_{10}$ (384).

Ber. C 53.13, H 5.21, $(OC_2H_5)_3$ 35.15.

Gef. » 52.93, 52.94, 52.79, » 5.29, 5.40, 5.34, » 34.00, 34.9.

Für den Phloroglucintricarbonsäureester sind diese Werte berechnet:

$C_{15}H_{18}O_9$ (342). Ber. C 52.64, H 5.26, $(OC_2H_5)_3$ 39.5,

und für den Dicarbonsäureester:

$C_{12}H_{14}O_7$ (270). Ber. C 53.33, H 5.20, $(OC_2H_5)_2$ 33.33.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen gab folgende Werte:

Gef. 375, 366, 347, 356.

Der Ester ist in Chloroform, Benzol sehr leicht, in Äther ziemlich, in Petroläther schwer löslich, ebenso in kaltem Alkohol, während in der Hitze weniger als 3 Tle. zur Lösung genügen. Noch leichter wird er von kochendem Eisessig aufgenommen.

Der Ester löst sich in Alkali und Soda ohne Farbe auf; in Alkohol mit Eisenchlorid lieferte er eine tiefrotbraune Lösung.

Ein charakteristischer Unterschied vom Phloroglucindicarbonsäureester zeigt sich bei der Einwirkung konzentrierter, kalter Salpetersäure. Diese liefert eine schwach gelbe Lösung, während der

Diester eine auf die Bildung eines komplizierten Ketenchinons zurückzuführende tiefviolette Farbreaktion [1]) gibt.

Kalischmelze.

1 g Ester wurde mit 5 g Kali und 2 g Wasser eine halbe Stunde auf 110—130° erhitzt, wobei Alkoholdampf sich entwickelte. Der Rückstand wurde schwach angesäuert und öfters mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ nach dem Verdampfen 0.2 g einer süß schmeckenden Substanz, die aus heißem Wasser in rhombischen Blättchen krystallisierte und dann bei 217—219° schmolz. Sie zeigte also alle Eigenschaften des Phloroglucins; sie gab ferner auch die für seinen Nachweis üblichen Farbreaktionen.

Oximierung.

Die verwendeten Mengen waren: 1 g Ester, 30 ccm Alkohol und eine Lösung von 4 Mol. Hydroxylamin, die aus 0.73 g des Hydrochlorids in 1 ccm Wasser und 1.1 ccm 10-*n*. Lauge bereitet war. Die Mischung wurde zwei Stunden gekocht. Dann verdünnte man mit Wasser und versetzte mit wenig überschüssiger Essigsäure. Das ausgefallene Produkt (0.63 g; Schmp. 195°) wurde aus 15 Volumteilen heißem Alkohol, dann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert. Es scheidet sich in vierseitigen, glänzenden, kleinen Tafeln bezw. Prismen ab und schmilzt rein bei 203—204° unter Zersetzung. In Soda löst es sich farblos.

$C_{15}H_{15}O_9N$ (353).

Ber.	C 50.99,	H 4.25,	N 3.97.
Gef.	» 50.79, 51.18, 51.10,	» 4.40, 4.58, 4.57,	» 3.89, 3.91.

Die erste essigsaure Mutterlauge gab auf Zusatz von wenig Schwefelsäure bald 0.1 g eines gegen 190° schmelzenden Niederschlages, der neben Produkt I noch geringe Mengen von Tafeln enthielt. Aus dem Filtrat extrahierte Chloroform 0.1 g eines in heißem Alkohol sehr schwer löslichen, in kurzen Nadeln krystallisierten Esters, der rasch erhitzt gegen 230° unter Zersetzung schmolz.

Acetylierung.

4 g Ester wurden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde gelinde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann rot. Sie wurde durch längeres Stehen mit Eiswasser von Anhydrid befreit. Der schmierige, halbfeste Niederschlag wurde beim Digerieren mit 20—30 ccm lauwarmem, absolutem Alkohol krystallinisch. Er wurde abfiltriert (Menge bis 2.0 g) und aus einem Überschuß von heißem Alkohol umkrystallisiert. Die ausgefallenen, massiven, gelblichen, domatischen Prismen wurden bald abfiltriert, da sich bei längerem Stehen noch wenig feine Nadeln abschieden.

---

[1]) B. **41**, 4172 [1908].

Zur weiteren Reinigung wurden die Prismen durch Behandeln mit Tierkohle in ätherischer Lösung entfärbt, und ein zweites Mal aus 20 Volumteilen Alkohol umgelöst. Für die Analyse trocknete man sie bei 78°.

$C_{23}H_{24}O_{12}$. Ber. C 56.10, H 4.88, $(OC_2H_5)_3$ 27.4.
Gef. » 56.17, 56.23, » 4.92, 4.99, » 28.2.
Mol.-Gew. Ber. 492. Gef. 495.

Das Derivat ist in Aceton, Benzol, Eisessig leicht löslich, schwer in Äther; es schmilzt bei 109—110°.

Die Mutterlauge von den 2 g gab bei eintägigem Stehen sehr wenig einer zweiten gelblichen Substanz, die, aus 80 Volumteilen Alkohol in einheitlichen, vierseitigen, gelben Blättchen krystallisierend, bei 260° unter Rotfärbung schmolz. Sie war in Wasser ziemlich leicht löslich und stellte ein Natriumsalz dar, aus dem durch Zusatz von Schwefelsäure der in Nadeln krystallisierende Ester abgeschieden wurde.

Die so und aus den verschiedenen Mutterlaugen gewonnenen Nadeln wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 78° getrocknet.

$C_{21}H_{20}O_{12}$ (464). Ber. C 54.31, H 4.31.
$C_{19}H_{18}O_{11}$ (422). » » 54.03, » 4.27.
Gef. » 53.94, » 4.29.

Der Ester schmilzt bei 145—146°. Er verdankte seine Entstehung vermutlich der Anwesenheit geringer Mengen der Säure vom Schmp. 165° im Ausgangsmaterial. Denn diese lieferte in ziemlich glatter Reaktion das gleiche Derivat.

Acetylderivat und Jodwasserstoff.

Die Bestimmung der Äthoxylgruppen im Derivat vom Schmp. 109—110° lieferte neben Jodäthyl ein krystallinisches Verseifungsprodukt. Seine Darstellung erfolgte so:

1 g Ester wurde mit 3 ccm Eisessig und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der ausgeschiedene Niederschlag vermehrte sich bei Zugabe von Wasser. Er wurde abfiltriert (Menge 0.4 g, ber. 0.4 g) und aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert. Die zuerst über Kali im Vakuum, dann bei 105° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

$C_9H_6O_5$ (194). Ber. C 55.67, H 3.1.
Gef. » 55.67, 55.82, » 3.49, 3.43.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, woraus sie in federförmig verwachsenen Nadeln krystallisiert, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Sie

wird von Bicarbonatlösung aufgenommen und fällt beim Ansäuern wieder aus. Diese alkalische Lösung reduziert Permanganat.

Anhydrid des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$.

1 g Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$, wurde gelöst in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann auf Eis gegossen. Der flockige Niederschlag wurde aus 25 Tln. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz vom Schmp. 153—154° betrug 0.36 g. Sie wurde über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{17}H_{18}O_9$. Ber. C 55.73, H 4.92.
Gef. » 55.69, » 4.98.

Das Präparat ist in Äther mäßig schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Benzol, leicht in Eisessig, Aceton. Es krystallisiert aus Benzol und Alkohol in sechseckigen, langen Nadeln.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ und Natronlauge.

Eine Lösung von 1 g Ester in 10 ccm *n*-Lauge (ca. 4 Mol.) blieb eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure in einer Menge von 0.9 g ausfallende Niederschlag schmolz gegen 160° und nach zweimaligem Umlösen aus wenig heißem Benzol (15 Tln.) bei 162—163°. Es wurde bei 100° getrocknet.

$C_{15}H_{14}O_9$. Ber. C 53.26, H 4.14.
Gef. » 53.31, 53.30, » 4.25, 4.14.

Die Substanz scheidet sich aus Benzol in massiven, gerieften, prismatischen Krystallen ab.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ und konzentrierte Salpetersäure.

1 g Ester wurde übergossen mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), wobei er sich unter Gelbfärbung verflüssigte. Nach vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurden die abgeschiedenen, in Öl eingebetteten Krystalle auf Nitrocellulose abfiltriert, oder man verdünnte mit Wasser und saugte dann den Niederschlag ab. Dieser wurde aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert, und man erhielt so 0.4 g farblose, glänzende, breite Nadeln vom Schmp. 128—129°, die frei von Stickstoff waren. Sie wurden bei 78° getrocknet.

$C_{14}H_{16}O_8$ (312).
Ber. C 53.9, H 5.13, $(OC_2H_5)_2$ 28.6.
Gef. » 54.18, 53.94, 53.67, » 5.36, —, 5.86, » 28.6.

Die Substanz ist identisch mit dem bei der Kondensation isolierten Ester IV, der gereinigt den gleichen Schmelzpunkt besaß und die

gleichen Analysenzahlen lieferte. (Gef. C 53.66, H 5.07.) Sie ist in Chloroform, Aceton leicht, Benzol, Äther ziemlich leicht, Petroläther schwer, ebenso in kaltem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich.

Ein zweites Produkt befand sich in der stark sauren Lösung neben weiteren Mengen des ersten; es kann daraus durch Wasser gefällt werden und findet sich natürlich auch in dem sofort so isolierten Niederschlag.

Es ist viel leichter löslich in Alkohol und wird deshalb beim Konzentrieren der alkoholischen Lösungen nach Abtrennung des Esters I erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurden die Nadeln oder Prismen einige Male aus wenig heißem Alkohol umgelöst. Sie schmolzen bei 99—100° und gaben über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen:

$C_{16}H_{18}O_{10}$. Ber. C 51.90, H 4.86.
Gef. » 51.80, » 4.86.

Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$.

Dieses bei der Kondensation erhaltene und mit I bezeichnete Nebenprodukt wurde für die Analyse aus viel heißem Benzol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

$C_{15}H_{16}O_{10}$ (356). Ber. C 50.56, H 4.5.
Gef. » 50.97, » 4.68.

Das Präparat bestand aus farblosen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, die rasch erhitzt unter lebhafter Gasentwicklung gegen 165° schmolzen. Es war in Äther sehr schwer, viel leichter in Alkohol löslich, unlöslich in kaltem Petroläther.

Verflüssigt verlor es Kohlendioxyd und verwandelte sich, wie durch den Vergleich von Schmelzpunkt und Krystallform festgestellt wurde, in das mit Salpetersäure aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ erhaltene Hauptprodukt $C_{14}H_{16}O_8$.

Die Säure C_{15} dürfte demnach das erste Reaktionsprodukt der Mineralsäure sein.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine halbe Stunde gekocht, ging sie in das schon früher beschriebene Derivat $C_{21}H_{20}O_{12}$ (Schmp. 145—146°) über.

Nebenprodukt III.

Dieser Ester fand sich nur vor in Mutterlaugen, die vorher auf etwa 140° erhitzt worden waren.

Zur weiteren Reinigung wurde er in heißem Eisessig mit Tierkohle behandelt, durch Wasser ausgefällt und entweder aus viel heißem Alkohol oder etwa 20 Tln. Eisessig umkrystallisiert. Die schwach gelblichen Nadeln wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{22}H_{20}O_{12}$. Ber. C 55.47, H 4.20, $(OC_2H_5)_3$ 28.36.
Gef. » 55.46, 55.47, 55.69, » 4.27, 4.25, 4.30, » 27.8.

Die Substanz ist in kaltem Eisessig, Benzol, Alkohol sehr schwer, in Äther kaum löslich, leicht in Chloroform. Die Lösung in Alkohol fluoresciert schwach grünlich-gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°.

Nebenprodukt V.

Der Ester vom Schmp. 170° wurde für die Analyse aus 30 Tln. Benzol umgelöst. Er schied sich daraus in Aggregaten gelblicher, spitziger, vierseitiger Blättchen aus, die konstant bei 177—178° schmolzen. Sie wurden bei 105° getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_{11}$. Ber. C 52.68, H 4.38, $(OC_2H_5)_3$ 32.9.
Gef. » 52.80, 52.95, » 4.44, 4.49, » 34.0, 31.3.
Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 386 (in Naphthalin).

$C_{13}H_{12}O_8$ (296). Ber. C 52.70, H 4.05, $(OC_2H_5)_2$ 30.4.

Der Ester ist in Chloroform ziemlich leicht löslich, ebenso in heißem Eisessig, schwerer in heißem Aceton, Essigester, Alkohol. Von Äther wird er äußerst wenig, von Petroläther gar nicht aufgenommen. Er löst sich in überschüssiger Sodalösung, bei schwachem Ansäuern, am besten mit Essigsäure, fällt ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

Die Substanz ist nach ihren Eigenschaften identisch mit dem von R. Willstätter[1]) isolierten Produkt (Schmp. 177—178°, gelblich, schwer löslich in Benzol, gef. C 52.5, 52.6, 52.8, H 4.6, 4.6, 4.5). Auch das von O. Bally isolierte Nebenprodukt (Schmp. 170°) wird im wesentlichen die gleiche Substanz dargestellt haben; die dafür aufgestellte Formel $C_{13}H_{12}O_8$ eines Lactons des Phloroglucintricarbonsäureesters halten wir deshalb für unzutreffend, und dies auch aus dem Grunde, weil der Ester vom Schmp. 177° mit einer Substanz $C_{13}H_{12}O_8$ (Schmp. 175—177°), die von H. Leuchs[2]) aus Malonesterchlorid dargestellt war, eine Depression von etwa 30° gibt.

Die Substanz $C_{18}H_{18}O_{11}$ ist jedoch ein Derivat des Phloroglucins. 1 g wurde mit 5 g Kali und 2 g Wasser im Wasserstoffstrom ¼ Stunde auf 100—130° erhitzt. Dann säuerte man schwach an, isolierte und identifizierte das Phloroglucin wie bei dem oben beschriebenen Versuch. Die Ausbeute an reiner Substanz war 0.12 g (ber. 0.3 g).

---

[1]) B. **32**, 1272 [1899]. [2]) B. **39**, 2642 [1906].

247. J. N. Reformatsky, E. Grischkewitsch-Frochimowsky und A. Semenzow: Über $\Delta^{1.10}$-Undekadien und $\Delta^{1.15}$-Hexadekadien.

(Eingegangen am 15. Mai 1911.)

Da von den Kohlenwasserstoffen mit zwei weit von einander entfernten Doppelbindungen, die uns zurzeit interessieren, nur wenige bekannt sind, so unternahmen wir Versuche zur Darstellung von solchen. Wir haben bis jetzt $\Delta^{1.10}$-Undekadien und $\Delta^{1.15}$-Hexadekadien nach folgenden Schemen erhalten:

I. 1) $Mg + BrCH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + Mg$
$= BrMg.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.MgBr.$

2) $CH_2:CH.CH_2Br + BrMg.(CH_2)_5.MgBr + Br.CH_2.CH:CH_2$
$= CH_2:CH.(CH_2)_7.CH:CH_2 + 2\,MgBr_2.$

II. 1) $Mg + \begin{array}{l} Br.(CH_2)_5.Br + Mg \\ Br.(CH_2)_5.Br + Mg \end{array} = MgBr_2 + MgBr.(CH_2)_{10}.MgBr.$

2) $BrMg.(CH_2)_{10}.MgBr + 2\,CH_2:CH.CH_2Br$
$= MgBr_2 + CH_2:CH.(CH_2)_{12}.CH:CH_2.$

Die Reaktion selbst verläuft folgenderweise: Zu 10.5 g Magnesiumband wurden allmählich 50 g 1.5-Dibrompentan in ätherischer Lösung zugesetzt und nach der Auflösung des Magnesiums 55 g Allylbromid hinzugefügt, wobei ein lebhaftes Aufsieden eintrat; dann wurde bis zur Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die aus dem Reaktionsprodukt nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden unter vermindertem Druck über metallischem Natrium fraktioniert. Bei der ersten Destillation (19 mm) zerfiel das Gemisch in zwei scharf getrennte Fraktionen: einen bei 82—95° (die Hauptmenge bei 87—90°) und einen zweiten bei 140—170° siedenden Teil. Die erste Fraktion ging bei wiederholter Destillation konstant bei 76° (korr.) und 12 mm Druck über.

Der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit; Sdp. 187° (korr.) bei 755 mm; $D_4^{20} = 0.7671$; $n_d^{20} = 1.43497$, Mol.-Ref. = 51.73 (ber. für $C_{11}H_{20}\,\overline{|}\,\overline{|}$ = 51.94).

0.1685 g Sbst.: 0.5380 g CO_2, 0.2034 g H_2O. — 0.2225 g Sbst.: 0.7055 g CO_2, 0.2651 g H_2O.

$C_{11}H_{20}$.	Ber. C 86.84,		H 13.16.
	Gef. » 87.09, 86.48,	»	13.41, 13.24.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt in ätherischer Lösung 4 Atome Brom (0.5 g Kohlenwasserstoff entfärbten 1.24 g Br, anstatt 1.25 g), wobei ein dickflüssiges, farbloses Tetrabromid entsteht.

0.0938 g Sbst.: 0.1507 g AgBr. — 0.0579 g Sbst.: 0.0927 g AgBr.

$C_{11}H_{20}Br_4$. Ber. Br 67.80. Gef. 68.37, 68.12.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine krystallinische Säure, welche bei 105—107° schmilzt (Azelainsäure schmilzt bei 106°).

Die höhere Fraktion ging bei wiederholter Destillation größtenteils bei 142—147° (6 mm) über. Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{30}$ ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche im Gemisch von Schnee und Methylalkohol zu einer blättrigen, krystallinischen Masse erstarrt; die bei —14° bis —12° schmilzt. $D_4^{18} = 0.8149$; $n_d^{18} = 1.45612$; Mol.-Ref. = 74.07 (ber. für $C_{16}H_{30}$ $|^{=}$ $|^{=}$ = 74.96).

0.1450 g Sbst: 0.4598 g CO_2, 0.1763 g H_2O. — 0.1528 g Sbst.: 0.4843 g CO_2, 0.1858 g H_2O.

$C_{16}H_{30}$. Ber.	C 86.49,	H 13.51.
Gef.	» 86.48, 86,39,	» 13.51, 13.50.

Die Substanz addiert leicht 4 Atome Brom: aus 0.5 g Kohlenwasserstoff erhielten wir 1.25 g (anstatt 1.23 g) eines dickflüssigen, schwach rötlich gefärbten Tetrabromids.

0.1146 g Sbst.: 0.1605 g AgBr. — 0.1162 g Sbst.: 0.1620 g AgBr.

$C_{16}H_{30}Br_4$. Ber. Br 59.04. Gef. Br 59.60, 59.33.

Beide Kohlenwasserstoffe geben mit flüssigem N_2O_3 in Petrolätherlösung hellgrüne Additionsprodukte.

Aus 50 g Dibrompentan haben wir 9 g $C_{11}H_{20}$ und 4.5 g $C_{16}H_{30}$ bekommen.

Außer den eben beschriebenen Kohlenwasserstoffen haben wir 1.4-Dodekadien aus Trimethylenbromid, Magnesium und Allylbromid, sowie Dimethyl-dodekadien aus dem Glykol,

$$(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_8.(OH)C(CH_3)_2$$

(Schmp. 57.5—58°), dargestellt. Die Darstellung und Untersuchung von Kohlenwasserstoffen mit weit von einander entfernten Doppelbindungen wollen wir auch ferner in Arbeit nehmen.

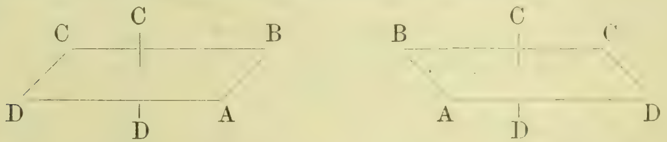
Kiew, Mai 1911.

248. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. I.

(Eingegangen am 24. Juni 1911.)

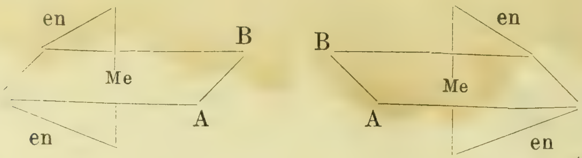
Nach der Koordinationstheorie sind in den komplexen Radikalen (MeA_6), welche in den anorganischen Verbindungen eine so große Rolle spielen, sämtliche sechs Gruppen mit dem Zentralatom verbunden. Über die räumliche Lagerung habe ich ferner die Vorstellung entwickelt, daß die sechs Gruppen in der relativen Stellung der Ecken eines Oktaeders um das Zentralatom angeordnet sind. Diese Vorstellung führt zu verschiedenen Folgerungen, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Einige derselben haben die experimentelle Prüfung schon bestanden, so z. B. diejenige, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[Me\,{}^{A_5}_{B}\right]$ nur in einer Form auftreten können, und ebenso die wichtige Folgerung, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[Me\,{}^{A_4}_{B_2}\right]$ oder $\left[{}^{B}_{C}\,MeA_4\right]$ in zwei stereoisomeren Reihen bestehen können. Andere dieser Folgerungen sind bis jetzt noch nicht experimentell geprüft worden, so im besonderen diejenigen nicht, die sich auf die vielen Möglichkeiten des Auftretens von Spiegelbildisomeren beziehen. Als Beispiele von Verbindungstypen, welche Spiegelbildisomerie zeigen sollten, mögen folgende einfachen Fälle hervorgehoben werden:

1. Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[{}^{B}_{C}\,Me\,{}^{A_3}_{D}\right]$, wenn sich B, C und D in den Ecken einer Oktaederfläche befinden, und 2. Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[{}^{A}_{B}\,Me\,{}^{C_2}_{D_2}\right]$, wenn die mit Me verbundenen Gruppen folgende Stellungen einnehmen:



Der letzte Fall läßt sich noch vereinfachen, denn die Gruppen C und D müssen nicht unbedingt chemisch verschieden sein, sondern auch eine bestimmte räumliche Orientierung genügt schon, um die Asymmetrie des Moleküls aufrecht zu erhalten. Dies tritt z. B. ein, wenn die Gruppen CC und DD durch Äthylendiamin ersetzt werden, d. h. bei Verbindungen mit komplexen Radikalen: $\left[{}^{A}_{B}\,Me\,en_2\right]$.

Konstruiert man nämlich die dieser Konstitutionsformel entsprechende Konfigurationsformel und zwar für den Fall, daß sich die Gruppen A und B in benachbarten Stellungen, d. h. in *cis*-Stellung, befinden, so ergibt sich, daß diese Konfigurationsformel mit ihrem Spiegelbild nicht deckbar ist, wie aus folgenden schematischen Figuren leicht ersichtlich ist.



Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[{}^{A}_{B}\, Me\, en_2\right]$ enthalten somit ein asymmetrisches Zentralatom und sollten daher Spiegelbildisomerie zeigen. Man durfte deshalb erwarten, Verbindungen $\left[{}^{A}_{B}\, Me\, en_2\right]X_n$ in optisch entgegengesetzt aktive Komponenten spalten zu können.

Nachdem durch die in den letzten Jahren ausgeführten ausgedehnten Untersuchungen über die Konfiguration der stereoisomeren Kobaltverbindungen mit komplexen Radikalen $\left[{}^{A}_{B}\, Co\, en_2\right]$ die notwendige experimentelle Grundlage für die Beurteilung der Frage, in welchen Stereoisomeren sich die beiden Gruppen A und B in *cis*-Stellung befinden, gewonnen worden ist, habe ich nun auch versucht, diese Verbindungen in die auf Grund der Oktaederformel theoretisch vorausgesehenen Spiegelbildisomeren zu spalten. Bis jetzt haben wir solche Versuche bei Verbindungen $\left[{}^{X}_{A}\, Co\, en_2\right]X_2$ ausgeführt, und sie haben positive Resultate ergeben, d. h. die Spaltbarkeit dieser Verbindungen in zwei Formen, die sich wie Spiegelbildisomere verhalten, dargetan. Die gewonnenen Isomeren, deren Existenz durch das im komplexen Radikal enthaltene »asymmetrische Kobaltatom« bedingt wird, zeigen ähnliche Unterschiede, wie die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugten organischen Spiegelbildisomeren. Sie sind optisch-aktiv und haben entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen. Die Spaltung ist bis jetzt bei folgenden beiden Reihen:

$\left[{}^{Cl}_{H_3N}\, Co\, en_2\right]X_2$ — 1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze

$\left[{}^{Br}_{H_3N}\, Co\, en_2\right]X_2$ — 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze

durchgeführt worden und zwar mit Hilfe der *d*-bromcamphersulfonsauren Salze. Die Versuche in der Chloroammin-Reihe habe ich mit

Hrn. V. L. King ausgeführt, diejenigen in der Bromoammin-Reihe mit meinem wissenschaftlichen Assistenten Hrn. E. Scholze. Am leichtesten gelingt die Spaltung in der Bromoammin-Reihe, weil die isomeren *d*-Bromcamphersulfonate sehr große Löslichkeitsunterschiede zeigen; in der 1.2-Chloroammin-Reihe erfolgt die Spaltung etwas schwieriger. In beiden Fällen ist das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Form schwerer löslich, als das *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Form. Aus den *d*-Bromcamphersulfonaten lassen sich die anderen Salze der beiden Reihen ohne Schwierigkeiten darstellen. Am besten verreibt man die Bromcamphersulfonate mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Sie lösen sich dabei zunächst auf, und nach kurzer Zeit krystallisieren die Bromide aus, die man absaugt. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig Wasser auf und versetzt die konzentrierte Lösung mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die Bromide scheiden sich dann in schön krystallisierter Form aus, und aus den Bromiden kann man durch doppelten Umsatz mit zweckentsprechenden Reagenzien die verschiedensten Salze darstellen. Auch aus den *d*-Bromcamphersulfonaten kann man durch doppelten Umsatz andere Salze gewinnen.

Was nun die Größe des Drehungsvermögens anbelangt, so ist dieselbe recht beträchtlich. Für die Bromide der Chloro-ammin-diäthylendiamin-Reihe beträgt die spezifische Drehung für die Fraunhofersche Linie C: $\alpha_{[C]} = \pm 43^0$, für die Bromide der Bromoammin-Reihe: $\alpha_{[C]} = \pm 46.25^0$.

Zu Beginn der Arbeiten befürchtete ich, daß die aktiven Kobaltverbindungen recht unbeständig sein würden. Das Experiment hat aber das Gegenteil ergeben. Wir konnten wäßrige Lösungen der Bromide der Bromo-Reihe längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, ohne daß merkliche Racemisierung eintrat. Auch beim Erhitzen bis schließlich zum kurzen Kochen erfolgte keine Racemisierung. Wir sind dann in der Bromo-Reihe noch dazu übergegangen, das komplex gebundene Bromatom durch Silbernitrat herauszunehmen, im Sinne von folgender Reaktionsgleichung:

$$\left[\begin{matrix}Br\\H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right]Br_2 + 3\,AgNO_3 + H_2O = \left[\begin{matrix}H_2O\\H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right](NO_3)_3 + 3\,AgBr.$$

Auch bei diesem Umsatz ist die Aktivität erhalten geblieben, so daß auch die Aquo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze in optischen Isomeren bestehen. Auch bei der Überführung der verschiedenen Salze der beiden Reihen in einander beobachtet man keine Racemisierungserscheinungen. So haben wir z. B. das *d*-Bromcamphersulfonat der α-Chloroammin-Reihe zunächst in das schwer lösliche Dithionat, dieses in das Bromid, letzteres in das Chloroplatoat und

dieses endlich in Nitrat übergeführt, ohne daß das Drehungsvermögen eine merkliche Einbuße erlitten hätte.

Diese große Beständigkeit der optisch-isomeren Kobaltverbindungen und die große Variationsmöglichkeit im strukturellen Bau dieser Verbindungen läßt erwarten, daß die Untersuchung der optisch-aktiven Molekülverbindungen des Kobalts recht wertvolle Resultate ergeben wird.

Als wichtige Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen dürfen hervorgehoben werden: 1. der Nachweis, daß Metallatome als Zentralatome stabiler, asymmetrisch gebauter Moleküle wirken können und dabei zu Erscheinungen führen, welche mit den durch das asymmetrische Kohlenstoffatom erzeugten, übereinstimmen; 2. der Nachweis, daß auch reine Molekülverbindungen in stabilen Spiegelbildisomeren auftreten können, wodurch der vielfach noch aufrecht erhaltene Unterschied zwischen Valenzverbindungen und Molekülverbindungen vollkommen verschwindet, und 3. die Bestätigung einer der weitgehendsten Folgerungen aus der Oktaederformel, wodurch die letztere eine neue, wichtige Bestätigung gefunden hat.

Mit der weiteren Untersuchung der Verbindungen mit asymmetrischen Kobaltatomen bin ich mit mehreren Schülern beschäftigt, und ich hoffe, recht bald über den Fortgang dieser Arbeiten Näheres mitteilen zu können.

Experimenteller Teil.

I. Über optisch-aktive Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze, $\left[\begin{matrix} & Cl \\ H_3N & \end{matrix} Co\,en_2\right]X_2$.

(Von V. L. King.)

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial verwendet man das racemische 1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltichlorid, $\left[\begin{matrix}(1) & & Cl \\ (2) & H_3N & \end{matrix} Co\,en_2\right]Cl_2$. Diese Verbindung ist zuerst von S. M. Jörgensen dargestellt worden. Der Nachweis, daß in ihr Chlor und Ammoniak in *cis*-Stellung stehen, wird in der nächstens erscheinenden zusammenfassenden Arbeit über die stereoisomeren Kobaltiake erbracht werden. Wir haben die Darstellungsmethode des 1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltichlorids sehr vereinfachen können. Säurefreies 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid wird mit wenig konzentriertem Ammoniak überschichtet und verrieben. Das grüne Salz geht zuerst in Lösung, und dann erstarrt das Ganze unter Erwärmung zu einem roten Krystallbrei. Man

saugt ihn scharf ab und wäscht die Krystallmasse mit Alkohol nach. Das so gewonnene Produkt kann direkt zu den Spaltversuchen Verwendung finden.

Spaltung durch Überführung in die *d*-Bromcamphersulfonate.

40 g Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 250 ccm Wasser aufgelöst, ferner 115 g *d*-bromcamphersulfonsaures Silber in 350 ccm Wasser. Letztere Lösung wird nun zur Lösung des Chloro-ammin-diäthylendiamin-chlorids zugegeben, das Gemisch kräftig umgeschüttelt und nach etwa fünf Minuten das Chlorsilber abgezogen. Die filtrierte Lösung, die somit ein Volumen von 660 ccm hat, scheidet beim Stehen kurze, dünne, rote Prismen ab. Sobald neben den Prismen verfilzte, seidenglänzende Nadeln erscheinen, werden die Prismen abfiltriert. Sie sind *d*-bromcamphersulfonsaures *d*-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobalt. Die von den Prismen befreite Lösung erstarrt nach 4—6 Stdn. zu einem Brei der schon erwähnten, feinen, seidenglänzenden, langen Nadeln. Sie werden ebenfalls von der Mutterlauge getrennt und bestehen aus *d*-bromcamphersulfonsaurem *l*-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobalt.

d-Bromcamphersulfonsaures *d*-1-Chloro-2-ammin-diäthylendiamin-kobalt.

Durch Umkrystallisieren der oben als Prismen bezeichneten Krystalle aus heißem Wasser erhält man flache, feine, prismatische, schief abgeschnittene Krystalle, die beim langsamen Krystallisieren zu großen, drusenförmigen Aggregaten verwachsen. In Wasser sind sie bedeutend schwerer löslich als das Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe.

0.2440 g Sbst.: 0.0441 g $CoSO_4$.

$\left[\begin{matrix}Cl \\ H_3N\end{matrix} Co\, en_2\right](O_3S.O.C_{10}H_{14}Br)_2$. Ber. Co 6.92. Gef. Co 6.87.

Bestimmung des optischen Drehwertes. Die Bestimmungen wurden in einem Polarisationsapparat nach Landolt durchgeführt, unter Verwendung eines Lichtfilters für Rot, bestehend aus 0.05 g Krystallviolett 5BC (Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), in 1000 ccm Wasser, in einem Troge von 20 mm Weite, und 10 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser, ebenfalls in einem Troge von 20 mm Weite. Optischer Schwerpunkt 665.3 $\mu\mu$ bei Nernst-Projektionslampe (Fraunhofersche C-Linie entspricht Wellenlänge 656.3 $\mu\mu$) [1]).

1-prozentige Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +1.39^0$, $[\alpha]_C = +69.5^0$, $[M]_C = +592.14^0$.

[1]) B. Landau, Ph. Ch. **75**, 129 [1910].

d-Bromcamphersulfonsaures *l*-Chloro-ammin-diäthylen-diamin-kobalt, $\left[{}^{\text{Cl}}_{\text{H}_3\text{N}}\text{Co en}_2\right](\text{SO}_3.\text{O}.\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br})_2$.

Beim Umkrystallisieren der schon erwähnten Nadeln erhält man sehr lange, feine Nädelchen, die faserartig mit einander verwoben sind und die Flüssigkeit wie eine Gallerte ausfüllen. Beim Absaugen erhält man ein Salz, welches infolge der Feinheit der Krystalle eine etwas heller blaurote Farbe zeigt, als das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe. In Wasser ist es wesentlich leichter löslich als das entsprechende *d*-Salz.

0.2006 g Sbst.: 0.0352 g CoSO_4.

$\left[{}^{\text{Cl}}_{\text{H}_3\text{N}}\text{Co en}_2\right](\text{O}_3\text{S}.\text{O}.\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br})_2$. Ber. Co 6.92. Gef. Co 6.68.

Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.625^0$, $[\alpha]_C = +31.25^0$, $[M]_C = +362.1^0$.

d-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte über das Dithionat. Konzentrierte Lösungen des schwerer löslichen *d*-Bromocamphersulfonats wurden mit Natriumdithionat versetzt, worauf sich das Dithionat als schwer lösliches Salz ausschied. Das Dithionat, gut mit Wasser gewaschen, wurde mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben. Es löste sich zunächst auf, und dann schied sich das Bromid als violettroter Krystallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, noch einmal mit Bromwasserstoffsäure verrieben, abgepreßt und aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Das Bromid wird auf diese Weise in kleinen, kirschroten, blättrigen, schwach glänzenden Kryställchen erhalten. In Wasser ist das Bromid leicht löslich.

0.200 g Sbst.: 0.792 g CoSO_4.

$\left[{}^{\text{Cl}}_{\text{H}_3\text{N}}\text{Co en}_2\right]\text{Br}_2$. Ber. Co 15.06. Gef. Co 15.08.

Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = 0.862^0$, $[\alpha]_C = +43.1^0$, $[M]_C = 172.34^0$.

Das Bromid kann auch direkt aus dem Bromcamphersulfonat durch Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Die Aufarbeitung entspricht der schon beschriebenen. Das so gewonnene Bromid zeigt das gleiche Drehungsvermögen wie das über das Dithionat dargestellte. Um die Beständigkeit der aktiven Form festzustellen, haben wir das Bromid noch einmal in Dithionat zurückverwandelt und das Dithionat in Bromid, dieses mit Kaliumplatochlorid in das Chloroplatoat und letzteres mit Silbernitrat in das

Nitrat übergeführt. Nach der Umwandlung wurde die Drehung bestimmt und dabei festgestellt, daß keine nachweisbare Racemisierung erfolgt war.

Auch beim Erhitzen der Lösung des Bromids auf 70° konnte keine Änderung des Drehungswertes festgestellt werden.

l-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte genau in derselben Weise wie diejenige des Bromids der *d*-Reihe. In der Farbe, Krystallgestalt und Löslichkeit entspricht das *l*-Bromid vollständig dem *d*-Bromid.

Analyse von *l*-Bromid. 0.1500 g Sbst.: 0.0593 g $CoSO_4$.

$\left[{}^{\;\;Cl}_{H_3N} Co\, en_2\right] Br_2$. Ber. Co 15.06. Gef. Co 15.04.

Bestimmung des optischen Drehwertes. 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.86^0$, $[\alpha]_C = -43.0^0$, $[M]_C = -168.43^0$.

II. Über optisch-aktive 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche diente 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid: $\left[{}^{(1)\;\;\;Br}_{(2)\;H_3N} Co\, en_2\right] Br_2$, als Ausgangsmaterial. Dieses Salz wurde nach folgenden zwei ganz verschiedenen Methoden dargestellt:

1. Ausgegangen wurde von 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltibromid, welches mit etwas Wasser angefeuchtet und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung tropfenweise mit Ammoniak (1:1) versetzt wurde, bis sich das grüne Salz vollständig in ein rotviolettes umgewandelt hatte. Die dabei eingetretene Reaktion ist die folgende:

$$\left[{}^{(1)\;Br}_{(6)\;Br} Co\, en_2\right] Br + NH_3 = \left[{}^{(1)\;\;\;Br}_{(2)\;H_3N} Co\, en_2\right] Br_2.$$

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist das Salz rein.

2. Als Ausgangsmaterial wurde Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrol-dikobalti-kobaltosulfat: $\left[en_2\, Co \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} Co(OH_2)_2 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} Co\, en_2\right] (SO_4)_2$ [1]) verwendet.

10 g dieses Sulfats wurden mit 30 g Ammoniumbromid vermischt, mit Wasser überschichtet und erhitzt. Das Ammoniumbromid übt eine überraschende lösende Wirkung auf das komplexe Sulfat aus, und

[1]) B. **40**, 4426 [1907].

indem sich dieses auflöst, entsteht eine schön rotviolette Lösung. Wenn alles Sulfat gelöst ist, läßt man erkalten und sättigt die Lösung mit Bromnatrium. Es scheidet sich zunächst ein dicker Krystallbrei ab, der aus einem Gemisch von 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid und Ammoniumsulfat besteht. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man das Bromid in dunkelrotvioletten, rhombischen Krystallen, die rein sind. Das Salz ist mit dem nach der ersten Methode gewonnenen identisch. Die Entstehung des Bromo-amminbromids nach der soeben beschriebenen Methode erklärt sich auf Grund von folgender Reaktionsgleichung:

$$\left[en_2\,Co\,\vdots_{OH}^{OH}\vdots\,Co(OH_2)_2\,\vdots_{OH}^{OH}\vdots\,Co\,en_2\right](SO_4)_2 + 6\,NH_4Br + 2\,H_2O$$

$$= [Co(OH_2)_6]\,SO_4 + 2\left[{}^{Br}_{H_3N}\,Co\,en_2\right]Br_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3.$$

Sowohl das nach Methode I als das nach Methode II dargestellte Salz sind durch Überführung in die *d*-Bromcamphersulfonate in die Spiegelbildisomeren gespalten worden.

Spaltung des *d*-Bromcamphersulfonats.

40 g *d*-bromcamphersulfonsaures Silber wurden in Wasser gelöst (kalt gesättigt), ebenso 22.6 g 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid (aus 1.6-Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrol-dikobaltikobaltosulfat gewonnen) und die beiden Lösungen vermischt. Das Volumen der gemischten Lösungen betrug 650 ccm. Das Bromsilber wurde abfiltriert und zum Filtrat noch so viel *d*-bromcamphersulfonsaures Silber zugesetzt, bis kein Bromsilber-Niederschlag mehr entstand. Das Filtrat wurde dann zur Krystallisation gestellt. Nach 2 Stunden hatten sich etwa 15 g hellviolette Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt wurden. Sie bestanden aus nahezu reinem *d*-bromcamphersulfonsaurem *d*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalt. Vorsichtshalber wurde das Salz noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei es in etwas dunkleren und derberen, langen, rotvioletten Nadeln erhalten wurde.

0.1061 g Sbst.: 0.0175 g $CoSO_4$.

$\left[{}^{Br}_{H_3N}\,Co\,en_2\right](O_3S.O.C_{10}H_{14}Br)_2$. Ber. Co 6.58. Gef. Co 6.27.

Beim Erhitzen auf 106° verliert das *d*-Bromcamphersulfonat nichts an Gewicht. Trotzdem zerfallen die glänzenden, rotvioletten, nadeligen Krystalle zu matten, kleinen, mehr lilafarbigen Nädelchen.

Bestimmung der optischen Aktivität. Die Bestimmungen wurden, wie früher angegeben, ausgeführt. 0.8-prozentige Lösung von *d*-Bromcamphersulfonat, nicht umkrystallisiert, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +1.07°$; 0.8-pro-

zentige Lösung von *d*-Bromcamphersulfonat, umkrystallisiert, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +1.07^0$. Nullpunkt in beiden Fällen 0.02, somit $\alpha = +1.05^0$, $[\alpha]_C = +65.7^0$. Molekulare Drehung: $[M]_C = 588.7^0$.

Die Mutterlauge vom *d*-bromcamphersulfonsauren Salz wird mit Natriumdithionat versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit ein Dithionat ausscheidet, welches abgezogen wird. Es ist dies racemisches Dithionat, denn, mit Bromwasserstoffsäure verrieben, gibt es inaktives Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid. Aus der Mutterlauge vom racemischen Dithionat scheidet sich beim weiteren Zusatz von Natriumdithionat und Stehenlassen das Dithionat des *l*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalts aus. Es wird gesammelt und als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *l*-Reihe verwendet.

Spaltung des aus 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltibromid dargestellten Bromo-ammin-bromids.

Der Umsatz des Bromids mit *d*-camphersulfonsaurem Silber wurde in derselben Weise, wie schon beschrieben, durchgeführt. Auch hier wurden 15 g schwer lösliches Bromcamphersulfonat gewonnen. Das Aussehen desselben war, weil es sich langsamer ausgeschieden hatte, etwas verschieden. Es bestand aus kleinen, seideglänzenden, zu Drusen vereinigten, blaßvioletten Nädelchen. Ein Teil dieses Salzes wurde durch Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Bromid übergeführt. Dieses Bromid zeigte die gleiche Aktivität, wie das aus dem vorhergehenden *d*-Bromcamphersulfonat dargestellte.

Salze der *d*-Reihe.

Chlorid, $\left[\begin{matrix}(1)\ \ Br\\(2)\ H_3N\end{matrix} Co\, en_2\right] Cl_2$. 2.25 g *d*-Bromcamphersulfonat werden mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei sie sich mit rotvioletter Farbe auflösen. Beim Stehen scheidet sich nach etwa 5 Minuten das Chlorid als feinkrystallinischer, rotvioletter Niederschlag in reichlicher Menge aus. (Reiben mit dem Platinspatel befördert die Abscheidung.) Durch Absaugen wird das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge getrennt.

Durch Vermischen der Mutterlauge mit 8 ccm absolutem Alkohol scheidet sich noch mehr Chlorid krystallinisch ab. Sämtliches Salz wird vereinigt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das lufttrockne Chlorid wird dann in 2 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure und 4 ccm absolutem Alkohol vermischt, worauf sich das Chlorid in dunkelrotvioletten, stark glänzenden, flachen, spitzblättrigen Krystallen abscheidet. Häufig sind die Krystalle zu flachen Aggregaten mit einspringenden Winkeln vereinigt.

0.1071 g Sbst.: 0.0476 g $CoSO_4$.

$\left[\begin{matrix}Br\\H_3N\end{matrix} Co\, en_2\right] Cl_2$. Ber. Co 17.00. Gef. Co 16.91.

Bestimmung des Drehungswertes: 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 ccm, $\alpha = +0.81^0$, $[\alpha]_C = +50.6^0$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_C = 175.6^0$.

Die Lösung des Chlorids, die zu obigen Bestimmungen verwendet worden war, hatte nach fünftägigem Stehen noch denselben Drehungswert. Eine Racemisierung war somit in wäßriger Lösung nicht eingetreten.

Bromid, $\left[\begin{matrix}(1)\ \ Br \\ (2)\,H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right]Br_2$. 5 g *d*-Bromcamphersulfonat werden mit gewöhnlicher, konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Sie lösen sich zunächst auf, und dann erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei des Bromids, den man absaugt. Das gewonnene Bromid wird in kaltem Wasser gelöst und aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure in glänzenden, dunkelvioletten Nädelchen ausgefällt.

0.1130 g Sbst.: 0.0400 g $CoSO_4$. — 0.1390 g Sbst.: 0.1799 g AgBr.

$\left[\begin{matrix}Br \\ H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right]Br_2$. Ber. Co 13.53, Br 55.10.
Gef. » 13.46, » 55.04.

Im Wasser ist das Bromid ziemlich leicht löslich, immerhin weniger als das Chlorid und das Nitrat.

Bestimmung der optischen Aktivität. 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +0.74^0$, $[\alpha]_C = +46.25^0$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_C = +201.65^0$.

Die zu obigen Bestimmungen verwendete Bromidlösung zeigte nach viertägigem Stehen eine Drehung von 0.71—0.72, hatte somit das Drehungsvermögen, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr wenig geändert.

Eine 0.8-prozentige Lösung des Bromids, die zuerst auf 50°, dann auf 70° und schließlich kurze Zeit zum Kochen erhitzt worden war, zeigte immer unverändertes Drehvermögen.

Die 0.8-prozentige Bromidlösung wurde mit Silbernitrat erhitzt, bis sämtliches Brom als Bromsilber ausgefällt war. Die entstandene Lösung von Aquoammin-diäthylendiamin-kobaltnitrat zeigte ein Drehungsvermögen von 0.25, woraus zu schließen ist, daß auch die Aquo-ammin-diäthylendiammin-salze in optischen Isomeren bestehen.

Nitrat, $\left[\begin{matrix}(1)\ \ Br \\ (2)\,H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right](NO_3)_2 + 1H_2O$. 2.5 g *d*-Bromcamphersulfonat wurden mit 2 ccm Wasser und 2 ccm rauchender, farbloser Salpetersäure überschichtet, wobei unter Erwärmung eine rotviolette Lösung entstand. Nachdem die Lösung wieder gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, wurden 4 ccm absoluten Alkohols zugesetzt. Es entstand eine Trübung, die sich zu einigen öligen Tropfen vereinigte. Es wurde nun einige Zeit stehen gelassen, bis einige dieser öligen Tropfen krystallinisch erstarrt waren. Durch Reiben mit dem Platinspatel und weiteren Zusatz von 4 ccm absolutem Alkohol konnte dann der größte Teil des Nitrats in krystallinischer Form ab-

geschieden werden. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol säurefrei und mit Äther trocken gewaschen. Das so gewonnene Produkt wurde nun noch einmal in 2 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit krystallisierte das Nitrat in prachtvollen, dunkelvioletten, flächenreichen Säulen aus. Die Krystalle sind so schön ausgebildet, daß sich ihre Gestalt jedenfalls wird bestimmen lassen, wobei von speziellem Interesse sein wird, ob sie Hemiederflächen zeigen.

0.1067 g Sbst.: 0.0395 g $CoSO_4$. — 0.1017 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0395 g $CoSO_4$.

$\left[\begin{matrix}Br \\ H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right](NO_3)_2 + 1 H_2O$. Ber. Co 14.11. Gef. Co 14.08.

$\left[\begin{matrix}Br \\ H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right](NO_3)_2$. Ber. Co 14.75. Gef. Co 14.78.

Bestimmung des Drehungswertes: 0.08-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = +0.72^0$, $[\alpha]_C = +45.0^0$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M_C] = +188^0$.

Die Lösung zeigte auch nach fünftägigem Stehen denselben Drehungswert.

Salze der *l*-Reihe.

Dithionat. Die Gewinnung dieses Dithionats ist schon bei der Beschreibung der Spaltungsmethode erwähnt worden. Da es sich nur sehr langsam abscheidet, so kann man auch die vom racemischen Dithionat abfiltrierte Lösung mit Alkohol mischen, wobei ein Gemisch von *l*-Dithionat und weißen Salzen ausgeschieden wird. Durch mehrmaliges Ausziehen dieses Salzgemisches mit kaltem Wasser kann man die weißen Salze herauslösen, wobei das *l*-Dithionat zum größten Teil in flimmernden Kryställchen zurückbleibt. Da es sich immer erst nach dem racemischen Dithionat ausscheidet, so ist zu schließen, daß es in Wasser leichter löslich ist als die racemische Verbindung. Genaue Löslichkeitsbestimmungen sind jedoch noch nicht ausgeführt worden. Wir haben das Dithionat zur Darstellung des Bromids verwendet.

Bromid, $\left[\begin{matrix}(1)\ Br \\ (2)\ H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right]Br_2$. Überschichtet man das Dithionat mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so löst es sich zunächst auf, und die Lösung erstarrt dann zu einem rotvioletten Krystallbrei des Bromids. Dieses wird in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Bromid krystallisiert dann in dunkelrotvioletten, nadeligen Kryställchen aus, die wasserfrei sind.

0.0929 g Sbst.: 0.0328 g $CoSO_4$.

$\left[\begin{matrix}Br \\ H_3N\end{matrix} Co\,en_2\right]Br_2$. Ber. Co 13.53. Gef. Co 13.43.

Bestimmung des Drehungsvermögens: 0.8-prozentige Lösung, Schichtlänge 20 cm, $\alpha = -0.72^0$, $[\alpha]_C = -45.0^0$. Molekulares Drehungsvermögen: $[M]_C = -196.2^0$.

Meinem Assistenten, Hrn. E. Scholze, spreche ich für seine wertvolle Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1911.

---

249. Emil Fischer: Notiz über die Acetohalogen-glucosen und die *p*-Bromphenylosazone von Maltose und Melibiose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Wie vor kurzem gezeigt wurde[1]), lassen sich die Acetobrom- und Acetojodverbindungen der Mono- und Disaccharide recht bequem aus den vollständig acetylierten Zuckern durch Einwirkung von Brom- oder Jodwasserstoff in Eisessiglösung bereiten. Ausführlich beschrieben wurde das Verfahren für die Acetobromlactose, Acetobromcellobiose, Acetojodglucose und Acetojodcellobiose. Für die beiden letzten Verbindungen wurde ferner festgestellt, daß es gleichgültig ist, welche der beiden isomeren Pentacetylglucosen oder Octacetylcellobiosen als Ausgangsmaterial angewandt werden.

Bei der Übertragung des Verfahrens auf die Acetobromglucose ergab sich dasselbe Resultat. Sowohl die α- wie die β-Pentacetylglucose liefert bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff die gleiche β-Acetobromglucose. In einem der beiden Fälle muß also ein Wechsel der Konfiguration stattfinden, wenn man die Stereoisomerie der Pentacetylverbindungen als festgestellt ansieht.

Dies Resultat hat mich veranlaßt, die früher von E. F. Armstrong und mir[2]) beschriebenen Versuche über die Einwirkung von trocknem, flüssigem Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff auf die beiden Pentacetylglucosen zu wiederholen. Wir hatten damals gefunden, daß aus der α-Pentacetylglucose eine Acetochlorglucose entsteht, die 10^0 niedriger schmilzt, als die β-Verbindung. Wir hatten ferner aus diesem Produkt durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat

---

[1]) E. Fischer und H. Fischer, B. **43**, 2521 [1910]; E. Fischer und G. Zemplén, B. **43**, 2536 [1910].

[2]) Berliner Akademie **1901**, 316, ferner B. **34**, 2885 [1901]; vergl. auch B. **35**, 833 [1902].

ein Tetraacetyl-methylglucosid bereitet, das bei der Verseifung mit Baryt α-Methylglucosid vom Schmp. 165—166° lieferte. Wir zogen daraus den Schluß, daß auch die verwendete Acetochlorglucose die α-Verbindung sei. Bald nachher beschrieben Königs und Knorr[1]) das α-Tetraacetyl-methylglucosid, das sie durch Acetylierung des α-Methylglucosids herstellten, und da seine Eigenschaften mit denjenigen unseres Präparates bis auf das Drehungsvermögen, das wir nicht bestimmt hatten, gut übereinstimmten, so schien an der Richtigkeit der Versuche und der daraus gezogenen Schlüsse kein Zweifel zu bestehen. Bei der Wiederholung der Versuche ist es mir nun nicht mehr gelungen, das alte Resultat wieder zu bekommen. Die Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf α-Pentacetylglucose, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurde, hat immer nur zu Produkten geführt, die bei völliger Reinigung die Eigenschaften der β-Acetochlorglucose zeigten. Insbesondere habe ich vergebens versucht, aus den unreineren Krystallisationen oder den sirupösen Rohprodukten durch Methylalkohol und Silbercarbonat wieder α-Methylglucosid resp. seine Acetylverbindung darzustellen. Da nun α- und β-Methylglucosid nicht zu verwechseln sind und mir deshalb in dieser Beziehung jeder Irrtum bei den früheren Versuchen ausgeschlossen scheint, so dürfte hier einer der in der Zuckergruppe nicht ganz seltenen Zufälle gewaltet haben, dessen Herbeiführung später nicht mehr möglich war. Vielleicht handelt es sich um den katalytischen Einfluß gewisser Verunreinigungen, oder es ist bei der Verwandlung der Chlorverbindung in das Methylglucosid eine andere sterische Gruppierung als bei den neueren Versuchen eingetreten. Ich kann jetzt nur soviel sagen, daß die Darstellung der α-Acetochlorglucose nach der alten Vorschrift nicht mehr geglückt ist und deshalb nicht als eine sicher ausführbare Operation gelten kann. Was endlich das unter dem Namen α-Acetobromglucose beschriebene Präparat betrifft, so hatten wir uns mit dem von der β-Verbindung abweichenden Schmelzpunkt und der Analogie zu der Chlorverbindung begnügt, ohne die Umwandlung in das Glucosid auszuführen. Aus den später angeführten Beobachtungen geht hervor, daß es wahrscheinlich nur β-Acetobromglucose gewesen ist, deren Schmelzpunkt durch eine kleine Verunreinigung erniedrigt war.

Bisher hat man den Acetohalogenglucosen dieselbe Konfiguration wie den daraus entstehenden Glucosiden gegeben. Es scheint mir nötig, darauf hinzuweisen, daß nach den neueren Erfahrungen über die häufige Änderung der Konfiguration bei der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom[2]) dieser Schluß sehr unsicher ist. Von diesem Ge-

[1]) Königs und Knorr, B. **34**, 970 [1901].

[2]) E. Fischer, A. **381**, 123 [1911].

sichtspunkt aus verdient vielleicht auch die Tatsache Beachtung, daß im Gegensatz zu den stark nach rechts drehenden Acetohalogen-glucosen die daraus hergestellten β-Glucoside nach links drehen.

Neben den Phenylosazonen haben E. F. Armstrong und ich für die Kennzeichnung der Maltose und Melibiose noch die p-Bromphenylosazone benutzt[1]). Sie wurden aus den Osonen durch Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure bereitet. Bei der Analyse begnügten wir uns mit einer Stickstoffbestimmung. Da ich darauf aufmerksam gemacht wurde, daß in der Berechnung des Stickstoffs ein kleiner Fehler stattgefunden hat, so habe ich auch diese Versuche wiederholt. Sie haben die alten Beobachtungen ganz bestätigt, und die neuen Analysen, die beim Maltosederivat auch auf Kohlenstoff und Wasserstoff ausgedehnt wurden, lassen keinen Zweifel darüber, daß für die Produkte früher die richtige Formel angenommen wurde.

β-Acetochlor-glucose aus α-Pentacetyl-glucose.

Als Material diente α-Pentacetyl-glucose vom Schmp. 111—112°. Entsprechend der früheren Vorschrift[2]) zur Bereitung der vermeintlichen α-Acetochlor-glucose wurden 10 g gepulverte Pentacetyl-Verbindung in ein Einschlußrohr gefüllt, dieses oben verengt bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und nun mittels einer Capillare in das mit flüssiger Luft gekühlte Rohr Salzsäuregas eingeleitet, das mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet war. Die Füllung dauerte 1½—1¾ Stunden, und die Menge der verflüssigten Salzsäure betrug 15—20 ccm. Das Rohr wurde dann geschlossen, aus der flüssigen Luft entfernt und bei Zimmertemperatur der Selbsterwärmung überlassen. Hierbei trat nach etwa 40 Minuten vollständige Lösung ein. Das Rohr wurde dann 17 Stunden bei 20° aufbewahrt. Die weitere Verarbeitung geschah genau nach der früheren Vorschrift. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt, das aber noch etwas klebrig war, betrug 6.3 g. Die spezifische Drehung in Chloroformlösung war $[\alpha]_D^{18} = + 142.8^0$. Durch einmaliges Umkrystallisieren des Produktes aus wenig warmem Alkohol stieg die Drehung auf + 160.9°, war also nahezu derjenigen von reiner β-Acetochlor-glucose gleich. Das Präparat von $[\alpha]_D^{18} = + 142.8^0$ wurde durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat in Tetraacetyl-methylglucosid verwandelt, für das in Benzollösung $[\alpha]_D^{20} = - 19.85^0$ gefunden wurde. Da reines Tetra-

---

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. **35**, 3141 [1902].

[2]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. **34**, 2885 [1901]; **35**, 833 [1902].

acetyl-β-methylglucosid -23.1^0 und reines Tetraacetyl-α-methylglucosid $+175^0\,35'$ dreht, so liegt es auf der Hand, daß entweder gar nichts oder höchstens nur sehr geringe Mengen der α-Verbindung entstanden sein können.

Dieser Versuch ist nun in mannigfaltiger Weise variiert worden. Mit scharf getrockneter Salzsäure und mit feuchter Salzsäure, bei längerem und kürzerem Stehen der Lösung in flüssiger Salzsäure, und niemals ist es geglückt, durch nachfolgende Behandlung des Produktes mit Methylalkohol und Silbercarbonat das stark nach rechts drehende Tetraacetyl-α-methylglucosid zu erhalten.

Ich führe folgende Versuche an:

I. Scharf getrocknete Salzsäure; Dauer der Einwirkung 4 Stunden bei 20^0. Der aus dem Ligroin ausfallende Sirup wurde, ohne weitere Reinigung durch Krystallisation, sofort durch Methylalkohol und Silbercarbonat in Tetraacetyl-methylglucosid verwandelt. Seine Drehung war in Benzollösung $[\alpha]_D^{16} = -18.7^0$.

II. Scharf getrocknete Salzsäure; Dauer der Einwirkung bei 20^0 nur 2 Stunden. Das erhaltene Tetracetyl-methylglucosid zeigte zwar in Benzollösung $\alpha_D = +29^0$, aber das Präparat reduzierte recht stark die Fehlingsche Lösung und enthielt offenbar unverändertes α-Pentacetat, wodurch höchstwahrscheinlich auch die Rechtsdrehung bedingt war.

III. Scharf getrocknete Salzsäure; Dauer der Einwirkung 44 Stunden bei $+4^0$. Ausbeute an schön krystallisierter Acetohalogenglucose 70 % des angewandten Pentacetates. Das Präparat zeigte in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{19} = +164.4^0$, war also reine β-Acetochlorglucose. Der Versuch beweist, daß bei niederer Temperatur und längerer Einwirkung die Ausbeute an β-Acetohalogenverbindungen besser und das Präparat reiner ist.

β-Acetobrom-glucose aus α-Pentacetyl-glucose.

6 g reines α-Pentacetat blieben mit 5—7 ccm flüssigem und gut getrocknetem Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr 21 Stunden bei 5^0 stehen. Die Verarbeitung des Rohrinhaltes geschah in der gewöhnlichen Weise. Aus Ligroin schied sich die Acetobrom-glucose in langen Spießen ab, die bei 87—88° schmolzen und nahezu die spezifische Drehung der β-Acetobrom-glucose hatten. Zur völligen Reinigung wurde einmal aus Amylalkohol von 60—70° umgelöst.

0.2066 g Sbst.: Gesamtgewicht der Chloroformlösung 6.1960 g; Drehung bei 19° im 1-dm-Rohr $+9.80^0$; spez. Gew. 1.475. $[\alpha]_D^{19} = +199.28^0$.

In Benzollösung ist die Drehung größer.

0.1632 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 1.7719 g; Drehung bei 15° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 19.34° nach rechts, d = 0.912°. Mithin

$$[\alpha]_D^{15} = +230.3^0.$$

Die vermeintliche frühere α-Acetobrom-glucose ist also höchstwahrscheinlich β-Verbindung gewesen, deren Schmelzpunkt durch eine kleine Verunreinigung etwas erniedrigt war.

Was endlich die Darstellung der früher beschriebenen[1] β-Acetobrom-maltose durch Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf Octacetylmaltose betrifft, so haben neuere Beobachtungen ergeben, daß die Operation leicht mißlingt, wenn die Wirkung des Bromwasserstoffs zu lange andauert. Es entstehen dann wahrscheinlich durch Hydrolyse des Maltose Restes bromreichere Produkte. Unterbricht man aber die Wirkung des flüssigen Bromwasserstoffs, sobald die Octacetylmaltose gelöst ist und ehe die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat, so läßt sich durch Umlösen aus Ligroin ein Bromkörper gewinnen, der zwar schwer krystallisiert, aber bei der Behandlung mit Aceton und Silbercarbonat reichliche Mengen von schön krystallisierender Heptacetylmaltose liefert und also jedenfalls vorher Acetobrom-maltose enthielt.

α-Pentacetyl-glucose und Eisessig-Bromwasserstoff.

7 g α-Pentacetylglucose vom Schmp. 111—112° wurden in 30 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (käuflich bei C. F. Kahlbaum) gelöst und die Flüssigkeit 2 Stunden bei 19° aufbewahrt. Dann wurde in 150 ccm Eiswasser gegossen und der Niederschlag zuerst mit 30 ccm Chloroform und nochmals mit 10 ccm ausgeschüttelt. Nachdem die vereinigten chloroformischen Auszüge mit 150 ccm Wasser sorgfältig gewaschen waren, wurden sie mit Chlorcalcium rasch getrocknet, filtriert und unter geringem Druck bei 30° auf die Hälfte eingeengt. Alle diese Operationen dauerten zusammen etwa ½ Stunde. Als die Chloroformlösung mit 100 ccm Petroläther vermischt und mit Eis gut gekühlt war, begann beim Reiben nach 5—10 Minuten die Krystallisation, die durch weiteren Zusatz von 40 ccm Petroläther befördert wurde. Ausbeute 3.5 g. Das Produkt zeigte nach dem Umlösen aus Ligroin die spez. Drehung $[\alpha]_D^{17} = +200.3^\circ$. Aus der Chloroform-Petroläther-Mutterlauge wurden noch 1.4 g von $[\alpha]_D^{17} = +198.0^\circ$ erhalten. Die Gesamtausbeute an nahezu reiner β-Acetobrom-glucose betrug also 4.9 g.

β-Acetobrom-glucose aus β-Pentacetyl-derivat mit Eisessig-Bromwasserstoff.

Die Operation ist so leicht und sicher auszuführen, daß sie als Darstellungsmethode für β-Acetobrom-glucose dienen kann. 100 g ge-

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. **35**, 3153 [1902].

pulverte β-Pentacetylglucose werden mit 130 ccm Eisessig übergossen, dann mit 200 g (130 ccm) gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff durch Schütteln gelöst und vom Moment der Lösung ab 2 Stunden bei Zimmertemperatur (16—20°) aufbewahrt. Die klare Lösung wird nun mit 400 ccm gekühltem Chloroform vermischt und diese Flüssigkeit sofort unter Umrühren in 1½ l Wasser und Eis eingegossen. Nach tüchtigem Durchschütteln wird die Chloroformschicht abgehoben und die wäßrige Lösung nochmals mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten Chloroform-Auszüge mit 750 ccm Wasser und extrahiert, um Verluste zu vermeiden, die Waschwässer nochmals mit 50 ccm Chloroform. Schließlich wird die gesamte Chloroformlösung 5—10 Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, filtriert, unter vermindertem Druck stark konzentriert und durch allmählichen Zusatz von Petroläther die Acetobromglucose krystallisiert abgeschieden. Ausbeute an exsiccatortrockner und schon recht reiner Substanz etwa 88 g. Das Präparat ist für die allermeisten Verwendungen rein genug. Zur völligen Reinigung kann man es auch ohne große Verluste in Amylalkohol von 60—70° lösen und durch starke Abkühlung wieder ausscheiden. Es ist nicht nötig, für den Versuch ganz reine β-Pentacetylglucose zu verwenden; eine Beimengung der isomeren α-Verbindung schadet nichts, da sie ja dasselbe Endprodukt liefert.

Die Bereitung der β-Acetobromglucose aus Traubenzucker und Acetylbromid gibt auch ganz gute Resultate, wenn man die Bedingungen richtig trifft, und erscheint auf den ersten Blick einfacher als obiges Verfahren, das die vorhergehende Bereitung der Pentacetylglucose voraussetzt. Bedenkt man aber den geringeren Preis der Materialien und die Sicherheit der Operation, besonders wenn es sich um größere Mengen handelt, so wird man doch wohl obigem Verfahren für die Darstellung der Acetobromglucose den Vorzug geben.

Darstellung von Maltoson und Melibioson.

Bezüglich der früher gegebenen Vorschrift[1]) ist zu bemerken, daß bei Anwendung von ganz reinen Phenylosazonen und ganz reinem, d. h. auch von Benzoesäure vollständig befreitem Benzaldehyd die Zersetzung zu langsam geht; sie wird außerordentlich beschleunigt durch Gegenwart organischer Säuren, entweder Benzoesäure, die im gewöhnlichen Benzaldehyd fast immer enthalten ist, oder Essigsäure bezw. essigsaurem Phenylhydrazin, das den nicht sorgfältig gereinigten Phenylosazonen anhaftet. Hat man es mit ganz reinen Osazonen zu tun, so ist zu empfehlen, einen Benzaldehyd anzuwenden, der 10—15 %

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 3141 [1902].

Benzoesäure enthält, die sich nach beendeter Operation sehr leicht durch Ausäthern entfernen läßt.

p-Bromphenyl-maltosazon.

Die Darstellung aus Maltoson geschah genau nach der früheren Vorschrift, nur wurde die Menge der Essigsäure erheblich verringert, so daß auf 3.5 g *p*-Bromphenylhydrazin nur 0.5 ccm 50-prozentige Essigsäure angewandt wurden. Das geschah, um die leicht eintretende Bildung von Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin möglichst zu verhindern. Die Bildung des Osazones erfolgt unter diesen Umständen ziemlich langsam, deshalb blieb die Mischung von konzentrierter wäßriger Maltosonlösung, *p*-Bromphenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol 4 Tage im Brutraum (37°) stehen. Das als Krystallbrei abgeschiedene Osazon wurde abfiltriert, durch Waschen mit Äther von unverändertem *p*-Bromphenylhydrazin befreit und dann zur Entfernung von etwa gebildetem Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin mit Benzol tüchtig ausgekocht. Schließlich wurde es durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol völlig gereinigt. Zur Analyse war bei 15 mm Druck und 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet:

0.2007 g Sbst.: 0.3146 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1387 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 745 mm).

Ber. C 42.47, H 4.46, N 8.26.
Gef. » 42.75, » 4.59, » 8.04.

Das Produkt hat dieselben Eigenschaften wie früher beschrieben.

p-Bromphenyl-melibiosazon.

Die Darstellung war dieselbe wie oben. Es krystallisiert etwas schwerer als das Maltosederivat, infolgedessen fällt das Rohprodukt manchmal gallertartig aus. Aus Alkohol läßt es sich aber ohne besondere Schwierigkeiten krystallisiert erhalten. Zur Analyse war wiederum bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0.1381 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 769 mm).

Ber. N 8.26. Gef. N 8.35.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Wilhelm Gluud unterstützt worden, wofür ich ihm besten Dank sage.

250. S. Gabriel: Über einige Verbindungen aus der Propanreihe.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 21. Juni 1911.)

Bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Brom und Phosphor auf die α-Phthalimido-*n*-buttersäure hat A. Hildesheimer[1]) beobachtet, daß sich gemäß der Gleichung:

$$3\,C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).COOH + P + Br_{17} =$$
$$3\,C_8H_4O_2:N.C_3H_5Br_2 + HPO_3 + 11\,HBr + 3\,CO$$

ein Phthalimido-dibrompropan vom Schmp. 147° bildet.

Für diesen Körper kommen zunächst folgende sechs Konstitutionsformeln ($X = C_8H_4O_2:N$) in Betracht:

(αα) $X.CBr_2.CH_2.CH_3$ (I), (αβ) $X.CHBr.CHBr.CH_3$ (IV),
(ββ) $X.CH_2.CBr_2.CH_3$ (II), (αγ) $X.CHBr.CH_2.CH_2Br$ (V),
(γγ) $X.CH_2.CH_2.CHBr_2$ (III), (βγ) $X.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (VI).

Von ihnen scheiden I—III aus, da in ihnen beide Bromatome an einem Kohlenstoffatom haften, also bei der Hydrolyse gleichzeitig abgespalten werden sollten, was aber nicht der Fall ist. Auch VI (βγ) fällt fort, da der Körper dieser Konstitution — das Additionsprodukt von Brom an Allylphthalimid —[2]) bereits bei 113—114° schmilzt. Somit bleiben nur die Konstitutionsformeln IV (αβ) und V (αγ) zur Diskussion. Verbindungen dieser Art sollten bei der Hydrolyse α-Oxy-propionaldehyd bezw. β-Oxy-propionaldehyd ergeben: da nun Hildesheimer im Produkt der Hydrolyse mittels Phenylhydrazins Acetol nachweisen konnte, das sich nach Nef[3]) sehr leicht aus α-Oxy-propionaldehyd bildet, während ein solcher Übergang des zwar unbeständigen β-Oxy-propionaldehyds nicht konstatiert ist, gibt er schließlich der Formel IV (αβ) den Vorzug.

Es war nun zunächst meine Absicht, eine der drei (I—III) *gem*-Br_2-Verbindungen zu bearbeiten und auf die Beweglichkeit ihrer Halogenatome zu prüfen; ich brachte deshalb Phthalimido-aceton, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_3$, mit Pentabromphosphor zusammen in der Erwartung, durch Ersatz des Sauerstoffs die Verbindung II $C_8H_4O_2:N.CH_2.CBr_2.CH_3$ zu erhalten.

Der Versuch führte jedoch zur Substitution eines Wasserstoffatoms. Bequemer ließ sich dasselbe Produkt durch freies Brom erzielen. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen konnten ferner nach einander

---

[1]) B. **43**, 2801 [1910]. [2]) A. Neumann, B. **23**, 1000 [1890].
[3]) A. **335**, 247.

bis zu 4 Atomen Brom in den Acetonrest eingeführt werden, und es gelang, die Stellung des Halogens in allen diesen Produkten durch geeignete Umsetzungen zu ermitteln.

Schließlich fand sich ein Weg, der einwandsfrei zu einem Produkt von der Formel IV ($\alpha\beta$) führte; da es sich mit der von Hildesheimer beschriebenen Verbindung als nicht identisch erwies, bleibt für sie nur die Konstitution V ($\alpha\gamma$) übrig.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten.

A. *Einwirkung von Phosphorpentabromid resp. Brom auf Phthalimidoaceton.*

I. Phthalimido-brom-aceton, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br$.

2 g Phthalimidoaceton werden mit 4.5 g Pentabromphosphor im Fraktionierkolben durch Schütteln vermischt, wobei sehr schnell Verflüssigung unter Abgabe von Bromwasserstoff eintritt. Im Vakuum auf 100° erhitzt, gibt das Gemisch eine unter Luftdruck gegen 171° siedende Flüssigkeit ab, nämlich Phosphortribromid (Sdp. 175°), während Phosphoroxybromid bei 193° siedet und bei 55° schmilzt. Der Rückstand erstarrt im Kolben und wird durch Umkrystallisieren aus Benzol in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 147—148° erhalten. Die Analysen stimmen auf ein Monobromderivat:

0.1730 g Sbst.: 0.3023 g CO_2, 0.0458 g H_2O. — 0.1815 g Sbst.: 0.3139 g CO_2, 0.0491 g H_2O. — 0.1046 g Sbst.: 0.0676 g AgBr. — 0.1514 g Sbst.: 0.0983 g AgBr. — 0.1577 g Sbst.: 0.1060 g AgBr. — 0.1363 g Sbst.: 0.0893 g AgBr.

$C_{11}H_8NO_3Br$.
Ber. C 46.81, H 2.84, Br 28.37.
Gef. » 47.65, 47.15*, » 2.96, 2.02*, » 27.51, 27.69, 28.61, 27.35*, 27.93*.

Bequemer gelangt man zu derselben Verbindung, wenn man 2 g Phthalimidoaceton in 10 ccm Chloroform mit einer Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Chloroform gelinde erwärmt, bis die Bromfärbung verschwunden ist, dann die Lösung im Vakuum abdunstet und den krystallinischen Rückstand aus Benzol (15 ccm) umkrystallisiert. Die analytischen Daten des so gewonnenen Körpers (1.7 g) sind weiter oben durch * bezeichnet.

Es sei bemerkt, daß die Brombestimmung nach Carius nur nach sehr langer Einwirkung der Salpetersäure (10 Stdn. bei 240°) befriedigende Werte liefert. Es empfiehlt sich daher, die außerordentlich bequeme Methode von H. Pringsheim[1]) — Verbrennen mit Natriumsuperoxyd — in Anwendung zu bringen.

[1]) B. 41, 4267 [1908].

Konstitutionsnachweis. Um die Stellung des Broms zu ermitteln, wurden 0.3 g Bromkörper und 0.2 g Phthalimidkalium innig vermischt auf ca. 170° (Cumoldampf) erhitzt. Das Gemenge wird zunächst teigig, um bald danach unter geringer Dunkelfärbung zu erstarren. Nach dem Pulvern und Waschen mit heißem Wasser löst man das Produkt in heißem Eisessig und läßt die Lösung sehr langsam erkalten: dabei scheiden sich schön ausgebildete Kryställchen aus, welche durch Schmp. 266—268°, durch sonstige Eigenschaften, sowie durch die Mischprobe sich als Diphthalimido-aceton, $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.CH_2.NC_8H_4O_2$ [1]), erkennen ließen. Hiernach gilt als festgestellt, daß das Brom am endständigen Kohlenstoffatom haftet.

Auch gegen Hydroxyl läßt sich das Halogen umtauschen: Zu dem Ende erhitzt man ein inniges Gemisch des Bromkörpers mit 1/3 seines Gewichts trocknem Natriumacetat etwa eine Viertelstunde lang auf 170°, befreit die Masse durch Wasser vom entstandenen Bromnatrium und krystallisiert sie dann mit 96-prozentigem Alkohol um; es resultieren seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 141—142°, welche der Analyse nach das erwartete Phthalimido-oxy-aceton, $C_8H_4O_2:N:CH_2.CO.CH_2.OH$, darstellen:

0.1604 g Sbst.: 0.3544 g CO_2, 0.0615 g H_2O.

$C_{11}H_9NO_4$. Ber. C 60.29, H 4.11.
Gef. » 60.26, » 4.26.

Die Hydrolyse des Phthalimido-brom-acetons vollzieht sich, wenn man es (5 g) mit (250 ccm) Wasser etwa 5 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten der entstandenen klaren Lösung scheidet sich Phthalimid [2]) ab, dem noch gewisse Mengen einer niedriger (135—140°) schmelzenden Substanz beigemischt sind, offen-

[1]) Gabriel und Th. Posner, B. 27, 1042 [1894].

[2]) Die Anwesenheit des Broms im Acetonrest hat also zur Folge, daß er sich bei der Hydrolyse der Phthalimidoverbindung vom Stickstoff trennt (I), während das Phthalimidoaceton selber bei der Hydrolyse Aminoaceton ergibt, d. h. der Stickstoff am Acetonrest haften bleibt (II).

I. $C_8H_4O_2N : CH_2.CO.CH_2Br$,

II. $C_8H_4O_2 : N.CH_2.CO.CH_3$.

Somit kann unter Umständen eine Abspaltung von Phthalimid auch eintreten, wenn an dem direkt damit verbundenen Kohlenstoffatom kein Brom haftet (vergl. Hildesheimer, l. c. 2802).

Es wurde deshalb geprüft, ob ebenso wie bei dem obigen Acetonderivat, so auch bei einem Propanderivat der Verlauf der Spaltung sich einstellt nach Einführung von Brom in β- resp. γ-Stellung und zu dem Ende das Verhaltendes β,γ-Dibrompropyl-phthalimids, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_2Br$, gegen kochendes Wasser (100 Tle.) studiert; dabei ergab sich, daß selbst

bar die vorher beschriebene Oxyverbindung. Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung (L) enthält Bromwasserstoff, färbt sich mit Kalilauge gelb und reduziert Fehlingsche Lösung; mit 25 Tropfen Phenylhydrazin durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen, läßt sie einen hellgelben, pulverigen Niederschlag fallen (ca. 0.6 g), der nach dem Decken mit etwas Benzol und Umkrystallisieren aus 5 ccm Benzol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 146—148° bildet. Ihre Analyse ergab:

0.1229 g Sbst.: 0.3015 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.114 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 742 mm).

$C_9H_{10}N_2O$. Ber. C 66.71, H 6.17, N 17.34.
Gef. » 66.91, » 6.24, » 17.02.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften liegt also das bekannte Methylglyoxal-phenylhydrazon, $CH_3.CO.CH:N_2H.C_6H_5$, vor, dessen Schmelzpunkt zu 148—149° angegeben wird[1]).

Wird die Lösung (L) der Destillation im Vakuum bei ca. 45° unterworfen, so gibt das Destillat bei gleicher Behandlung mit Phenylhydrazin etwa gleichfalls 0.6 g einer gelben, krystallinischen Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol nur wenig niedriger als obiges Hydrazon, nämlich bei 145—146° schmilzt und sich durch Schmelzpunkt und durch die Mischprobe als Methylglyoxal-phenylosazon, $CH_3.C(:N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$, erwies; säuert man dagegen das Destillat vor dem Zusatz von Phenylhydrazin mit etwas Bromwasserstoff an, so resultiert das obige Hydrazon vom Schmp. 146—148°.

Hiernach ist also bei der Hydrolyse des Bromkörpers $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br$ Methylglyoxal, $CH_3.CO.COH$, erhalten worden, während nach der Konstitution des ersteren der Reaktionsverlauf

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br + 2H_2O$$
$$= C_8H_4O_2:NH + HBr + HO.CH_2.CO.CH_2.OH,$$

d. h. die Bildung von Dioxy-aceton zu erwarten war. Das beobachtete Resultat darf aber nicht überraschen, da, wie Georg Pinkus[2]) gezeigt hat, Dioxyaceton beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation in Methylglyoxal übergeht.

II. Phthalimido-dibrom-aceton, $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CH_2Br$, wird erhalten, wenn man 5 g Phthalimidoaceton und 25 ccm Benzol mit einer Lösung von 3 ccm Brom in 20 ccm Benzol allmählich ver-

---

nach 7-stündigem Kochen die Substanz größtenteils unverändert geblieben war, und daß sich daneben keine Spur Ammoniak, sondern anscheinend etwas Amin gebildet hatte. Der Ort des Zerfalls bleibt also durch Einführung des Halogens unverändert. (Vergl. dagegen das Verhalten der α,β-Bromverbindung, S. 1914).

[1]) Beilstein **4**, 757. [2]) B. **31**, 36 [1898].

setzt; die Reaktion beginnt von selbst, und die Flüssigkeit wird am Luftkühlrohr auf dem Wasserbad gelinde bis zum fast völligen Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung erwärmt; dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum bei 100° ab und löst den Rückstand, der zuweilen krystallinisch erstarrt, in 10 ccm Benzol. Die Lösung gesteht zu einem Krystallbrei, den man absaugt und dann nochmal mit 12 ccm Benzol umkrystallisiert. Es werden 3 g langer, salpeterähnlicher Nadeln vom Schmp. 126—127° erhalten, die das Dibromderivat darstellen:

0.1750 g Sbst.: 0.2345 g CO_2, 0.0319 g H_2O. — 0.1527 g Sbst.: 0.1594 g AgBr.

$C_{11}H_7O_3NBr_2$. Ber. C 36.57, H 1.94, Br 44.30.
Gef. » 36.55, » 2.03, » 44.46.

Die beiden Bromatome haften im Acetonrest, da die Hydrolyse (s. u.) Phthalimid ergibt; sie stehen ferner nicht an demselben Kohlenstoffatom, da sie, wie die Hydrolyse zeigt, verschieden fest haften. Die γ-Stellung des einen Halogenatoms folgt ferner direkt aus der Beobachtung, daß der vorbeschriebene γ-Monobromkörper vom Schmp. 147—148° bei weiterer Bromierung in Benzol das Dibromprodukt vom Schmp. 126—127° ergibt; somit bleibt für das zweite Halogenatom nur die α-Stellung übrig.

Hydrolyse des Dibromkörpers.

Man kocht 8 g Substanz mit 400 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis — nach etwa 1¼ Stunden — eine klare Lösung entstanden ist. Aus ihr fällt beim Erkalten Phthalimid aus. Die abfiltrierte Lösung enthält nur etwa ¾ des vorhandenen Broms in Form von Bromionen. Mit 20 Tropfen Phenylhydrazin geschüttelt, wird sie gelb, dann bräunlich und scheidet allmählich einen dunkelbraunen, pulverigen Niederschlag ab, den man absaugt und mit 96-proz. Alkohol anhaltend verreibt, wobei er erst zähe, dann pulverig wird; die dunkelrote Lösung wird abgesogen; der braune pulverige Rückstand (0.6 g) liefert, nach dem Decken mit etwas Eisessig in 12 ccm siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten ein mahagonifarbenes Krystallpulver von oblongen Tafeln und Nadeln, die beim Erhitzen dunkler werden und bei 164—166° unter heftigem Aufschäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Analysen der Substanz stimmen mit einiger Annäherung auf ein Phenylhydrazon des Brommethylglyoxals, $BrCH_2.CO.CH:N_2H.C_6H_5$.

0.1740 g Sbst.: 0.2953 g CO_2, 0.0623 g H_2O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2281 g CO_2, 0.0463 g H_2O. — 0.1858 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1384 g Sbst.: 0.1002 g AgBr. — 0.1367 g Sbst.: 0.0980 g AgBr. — 0.1509 g Sbst.: 0.1133 g AgBr. — 0.1333 g Sbst.: 0.1007 g AgBr.

$C_9H_9N_2BrO$.
Ber. C 44.81, H 3.74, N 11.6, Br 33.20.
Gef. » 46.26, 45.87, » 4.00, 3.82, » 11.62, » 30.80, 30.51, 31.96, 32.14.

III. Phthalimido-tribrom-aceton, $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CHBr_2$.

2 g Phthalimidoaceton in 4 ccm Benzol werden mit 3 ccm Brom am Luftkühlrohr etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, dann der partiell erstarrte Kolbeninhalt in Benzol gelöst und die Lösung durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Brom und Bromwasserstoff völlig befreit. Den Rückstand löst man in 12 ccm Benzol und trennt den nach einstündigem Stehenlassen gebildeten Krystallanschuß (2.4 g) von der Mutterlauge. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert, liefert er schräg abgeschnittene Stäbchen vom Schmp. 146—147°; sie stellen das Tribromderivat dar.

0.1910 g Sbst.: 0.2093 g CO_2, 0.0257 g H_2O. — 0.1629 g Sbst.: 0.2100 g AgBr.

$C_{11}H_6O_3NBr_3$. Ber. C 30.00, H 1.36, Br 54.54.
Gef. » 29.88, » 1.50, » 54.89.

Die in der Überschrift angegebene Verteilung der Bromatome folgt einerseits aus der Überführbarkeit des Körpers in die weiter unten beschriebene Tetrabromverbindung $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3$, andererseits aus seinem

Verhalten bei der Hydrolyse.

Man kocht 3 g Tribromkörper mit 300 ccm Wasser am Rückflußkühler; nach etwa 3¼ Stunden ist eine hellrotbraune Lösung entstanden. Sie scheidet beim Erkalten Phthalimid ab; das Filtrat davon reduziert beim Erwärmen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Mit 3 ccm Phenylhydrazin durchgeschüttelt, liefert es einen bräunlichgelben Niederschlag, der auf Ton abgesogen (2.2 g) und mit Alkohol gedeckt wird, wobei er eine hellgelbe Farbe annimmt (1.5 g).

Nochmal aus 25 ccm 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet er citronengelbe Nadeln (1.1 g) vom Schmp. 174—175°.

Ihre Analyse stimmt auf das

Phenylhydrazon des Dibrommethyl-glyoxals,
$Br_2CH.CO.CH:N_2H.C_6H_5$.

0.1800 g Sbst.: 0.2235 g CO_2, 0.0426 g H_2O. — 0.2037 g Sbst.: 0.2378 g AgBr.

$C_9H_8Br_2N_2O$. Ber. C 33.75, H 2.50, Br 50.00.
Gef. » 33.86, » 2.63, » 49.68.

IV. Phthalimido-tetrabrom-aceton,
$C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3$,

wird erhalten, wenn man die vorbeschriebene Tribromverbindung (1 g) mit 1 ccm Brom 2 Stunden gelinde auf dem Dampfbad erwärmt, dann das Brom verdunstet, das verbleibende Öl mit wenig Benzol anreibt und die dabei entstandene Krystallmasse aus wenig Benzol umkrystallisiert. Schmp. 153—154°. Bequemer wird der Körper direkt aus dem Phthalimidoaceton (5 g) gewonnen, das man allmählich mit 8 ccm Brom unter Kühlung versetzt und dann etwa 2 Stunden auf 80° erwärmt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Das Produkt wird nach Zusatz von 15 ccm Benzol durch Erhitzen im Vakuum auf 100° vom Bromüberschuß befreit und dann in 25 ccm Benzol mit Tierkohle gekocht. Den beim Erkalten sich abscheidenden ersten Anschuß krystallisiert man nochmal aus Benzol um und gewinnt 2.8 g schifförmige resp. rhombische Blättchen vom Schmp. 153—154°. Sie bestehen aus der Tetrabromverbindung.

0.1747 g Sbst.: 0.1605 g CO_2, 0.0184 g H_2O. — 0.1643 g Sbst.: 0.2374 g AgBr.

$C_{11}H_5Br_4O_3N$. Ber. C 25.43, H 0.99, Br 61.65.
Gef. » 25.05, » 1.18, » 61.49.

Hydrolyse des Tetrabromproduktes.

Beim Kochen des Körpers mit 50 ccm Wasser unter Rückfluß erscheinen sehr bald Tröpfchen von Bromoform im Kühlrohr; er geht im Verlauf mehrerer Stunden völlig in Lösung; sie scheidet beim Erkalten Phthalimid ab, enthält Bromionen und reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Vielleicht ist auch Formaldehyd entstanden, welcher sich neben dem Bromoform gemäß folgender Gleichung gebildet haben könnte:

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3 + 2H_2O = C_8H_4O_2:NH + CHBr_3 + HBr + CH_2O + CO_2.$$

Möglicherweise tritt intermediär eine Spaltung nach dem Schema:
$C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3 + H_2O = C_8H_4O_2:N.CH_2Br + CBr_3.COOH$, d. h. in (I) Brommethyl-phthalimid und (II) Tribromessigsäure ein, welche beide durch kochendes Wasser weiter zerlegt werden, nämlich letztere (II) in $CHBr_3$ und CO_2, ersteres (I) nach der Beobachtung von Franz Sachs[1]) in Phthalimid, Formaldehyd und Bromwasserstoff.

Der Zerfall des Tetrabromkörpers im Bromoform erfolgt sofort, wenn man ihn mit verdünntem Alkali kocht.

---

[1]) B. 31, 1229 [1898].

Ein Vergleich der vier vorbeschriebenen Bromkörper:

I. $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br$,

II. $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CH_2Br$,

III. $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CHBr_2$,

IV. $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3$

zeigt, daß nur die drei letzten in direkter Verknüpfung mit dem Stickstoff eine .CHBr-Gruppe enthalten. Alle drei weisen nun im Gegensatz zum ersten ein gemeinsames Verhalten insofern auf, als sie bei der Behandlung mit Alkali Blausäure ergeben. Die Entstehung dieser Säure ist vielleicht dadurch bedingt, daß unter Abspaltung der beiden endständigen Kohlenstoffatome intermediär

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.OH \longrightarrow C_8H_4O_2:N.COH$$

entsteht, das dann unter Umlagerung zu $C_8H_6O_4$ (Phthalsäure) und HCN hydrolysiert wird.

B. Darstellung von α-Phthalimido-α,β-dibrompropan,
$C_8H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3$.

Um zu einer Verbindung obiger Konstitution zu gelangen, schien es am einfachsten, die Gewinnung des ungesättigten Körpers $C_8H_4O_2$: $N.CH:CH.CH_3$, Propenylphthalimid (= Phthalimido-α-propen), anzustreben, der bei der Addition von Br_2 die gewünschte Substanz liefern müßte.

Als Ausgangsmaterial konnte das von Hildesheimer[1]) dargestellte α-Phthalimido-*n*-butyrylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).COCl$, in Betracht kommen, wenn es sich dem Phthalyl-glycylchlorid ähnlich verhielt, d. h. beim Erhitzen Kohlenoxyd[2]) abspaltete und in $C_8H_4O_2$: $N.CHCl.CH_2.CH_3$ (α-Chlorpropyl-phthalimid) überging, aus dem alsdann die Abspaltung von HCl zur gewünschten Propenylverbindung

$$C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3$$

führen konnte.

Tatsächlich verliefen die beiden Umsetzungen in einer Operation: Als nämlich das rohe Phthalimido-*n*-butyrylchlorid (5 g) im Vakuum destilliert wurde, ging unter vorherigem starkem Schäumen ein gelbes Öl (3 g) über, das bald zu gelben Krystallen erstarrte, aus Alkohol in gelben Blättchen und Tafeln (2 g) anschoß, bei 150° schmolz und sich als chlorfrei und nach dem Verhalten gegen Brom als ungesättigt erwies.

Nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften stimmt es mit dem Propenylphthalimid (Schmp. 151°) überein, welches in einer während

[1]) B. **43**, 2798 [1910]. [2]) S. Gabriel, B. **41**, 242 [1908].

dieser Arbeit erschienenen Publikation von T. B. Johnson und D. Breese Jones[1]) beschrieben wird; die genannten Herren haben es aus dem β-Brompropyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$, durch Einwirkung von Natriummalonester resp. Natriumphenolat gewonnen.

In der Tat zeigte der Schmelzpunkt einer Mischprobe der Substanzen verschiedener Herkunft ihre Identität.

Man hat also für die Bildung des Propenylderivats folgende Reaktionsgleichungen:

I. $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).COCl = C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3 + CO + HCl;$

II. $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3 = C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3 + HBr.$

Isomer mit dem Propenyl-phthalimid ist das Allyl-phthalimid (Schmp. 70—71°); ein zweites Isomere ist das Trimethylen-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$, das noch unbekannt war.

Da nun nach der von mir beschriebenen Darstellung des Produktes aus α-Phthalimido-n-buttersäurechlorid die Bildung einer Trimethylenverbindung nicht ausgeschlossen schien, habe ich letztere einwandsfrei aus Aminotrimethylen, $NH_2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$, und Phthalsäure zum Vergleich bereitet, indem ich eine äquimolare Lösung beider eindampfte und schließlich in vacuo destillierte. Das farblose, krystallinisch erstarrte Destillat schoß aus siedendem Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 135—136° an und erwies sich durch die Analyse als das erwartete

Phthalimido-trimethylen, $C_8H_4O_2:N.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$.

0.1548 g Sbst.: 0.4000 g CO_2, 0.0668 g H_2O.

$C_{11}H_9NO_2$. Ber. C 70.60, H 4.81.
Gef. » 70.49, » 4.83.

Der Körper schmilzt also 14° niedriger als die Propenylverbindung und addiert im Gegensatz zu dieser kein Brom.

Um die Bromaddition auszuführen, gibt man zu 1 g Propenylderivat in 10 ccm Chloroform Brom, bis dessen Färbung bestehen bleibt, destilliert dann Chloroform und überschüssiges Brom im Vakuum bei 100° ab und krystallisiert den farblosen, krystallinischen Rückstand dreimal aus Ligroin um; es resultieren flache, meist sechsseitige Krystalle vom Schmp. 105—106°.

---

[1]) Am. **45**, 343 [1911, April).

Ihre Analysen ergaben folgende Werte:

0.1954 g Sbst.: 0.2152 g AgBr. — 0.1485 g Sbst.: 0.1629 g AgBr. — 0.1322 g Sbst.: 0.1408 g AgBr. — 0.1334 g Sbst.: 0.1448 g AgBr.

$C_{11}H_9Br_2NO_2$. Ber. Br 46.12. Gef. Br 46.87, 46.68, 45.32, 46.19.

Der Körper hat also nach seiner Entstehung die Konstitution

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3 \quad (IV)$$
(Phthalimido-α,β-dibrom-propan)

und ist, wie eine Mischprobe, die bei 85—97° schmolz, erkennen ließ, verschieden vom

$$C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_2Br$$
(Phthalimido-β,γ-dibrom-propan),

das bei 113—114° schmilzt, sowie von dem bei 147° schmelzenden Hildesheimerschen Dibromid; letzterem kann also nicht mehr die Formel IV zugeschrieben werden, sondern die folgende:

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.CH_2.CH_2Br \quad (V)$$
(Phthalimido-α,γ-dibrom-propan).

Die Hydrolyse des Phthalimido-α,β-dibrom-propans (0.8 g) erfolgt beim Kochen mit 80 ccm Wasser langsamer als diejenige der α,γ-Verbindung (Hildesheimer), insofern selbst nach 2-stündigem Kochen beim Erkalten neben Phthalimid noch bromhaltige Substanz ausfällt. Nach 4-stündigem Kochen wurde die Lösung abgekühlt und filtriert; das Filtrat reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und gibt nach Zusatz von Natriumacetat ein Destillat, das man mit 8 Tropfen Phenylhydrazin bei 50° im Vakuum eindampft; die dabei verbleibenden gelben Krystalle werden mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und nach deren Verdunstung aus Benzol umkrystallisiert, wobei man Acetol-phenylhydrazon vom Schmp. 103—104° erhält. Es wurde durch Mischprobe identifiziert. Hiernach ist Acetol entstanden. Seine Bildung aus Phthalimido-α,β-dibrompropan erfolgt offenbar gemäß der Gleichung:

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3 + 2\,H_2O = C_8H_4O_2:NH + 2\,HBr + COH.CH(OH).CH_3$$

d. h. über α-Oxypropionaldehyd, der sich, wie bekannt, in Acetol umlagert.

Bemerkenswert ist, daß α,γ-Dibrompropyl-phthalimid, das zum β-Oxypropionaldehyd führen sollte, nach Hildesheimer bei gleicher Behandlung ebenfalls Acetol ergeben hat.

Zum Schluß will ich bemerken, daß man jetzt alle vier möglichen Isomeren der Formel $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.C_3H_5$ kennt, nämlich:

I. $C_8H_4O_2:N.CH<^{CH_2}_{CH_2}$, Phthalimido-trimethylen, Schmp. 135—136°;

II. $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2$, γ-Phthalimido-propen (Allyl-phthalimid), Schmp. 70—71°;

III. $C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3$. α-Phthalimido-propen (Propenyl-phthalimid), Schmp. 151°;

IV. $C_8H_4O_2:N.C<^{CH_2}_{CH_3}$; β-Phthalimido-propen, Schmp. 104—105°.

Über letzteres werde ich später berichten.

Hrn. Dr. Paul Goldacker, der mit unermüdlicher Ausdauer und lebhaftestem Interesse die langwierigen Versuche durchgeführt hat, bin ich zu bestem Dank verpflichtet.

---

251. E. Ebler und M. Fellner: Über die Darstellung kolloidaler Kieselsäure.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Gelegentlich der demnächst an anderer Stelle ausführlich zu beschreibenden Untersuchungen über die Gewinnung von Radium und anderen radioaktiven Substanzen durch Adsorption vermittels kolloidaler Kieselsäure[1]) benötigten wir reines, durch Flußsäure rückstandslos vertreibbares Kieselsäure-Gel und reines Kieselsäure-Sol.

Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, daß die Grahamsche Methode[2]), die auf der Zersetzung des Natriumsilicats durch Salzsäure und nachherige Dialyse der sauren Lösung beruht, selbst bei sehr langer Dialyse Produkte liefert, die nach dem Abrauchen mit Flußsäure wesentliche Rückstände von Natriumsalz hinterlassen, offenbar weil in den sauren Natriumsilicatlösungen nicht das gesamte Natrium abdissoziiert ist.

Die Methoden von Berzelius[3]) und Frémy[4]) (Hydrolyse des Siliciumdisulfides) und von Grimaux[5]) (Hydrolyse der Kieselsäureester) liefern zwar in dieser Hinsicht reinere Produkte, sind aber

[1]) Ch. Z. **35**, 634 [1911]; Z. Ang. **24**, 1179 [1911].
[2]) C. r. **59**, 174 [1864]; A. ch. [4] **3**, 127 [1864].
[3]) Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., **2**, 122 [1833].
[4]) A. ch. [3] **38**, 312 [1853]. [5]) B. **17**, Ref. 109 [1884].

hinsichtlich der Reindarstellung der Ausgangsmaterialien umständlich und kostspielig.

In der Hydrolyse des verhältnismäßig billigen und durch Destillation leicht zu reinigenden Siliciumtetrachlorids und nachherigen Dialyse des hydrolysierten Produktes fanden wir ein bequemes Mittel zur Darstellung von Kieselsäurehydrosol und Kieselsäurehydrogel.

Der Umstand, daß K. Sichling in einer soeben erschienenen Abhandlung über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale [1]) sich einer ähnlichen Methode zur Herstellung von Kieselsäuresolen bedient [2]), veranlaßt uns, die von uns eingeschlagene Arbeitsweise wiederzugeben.

Zur Erzielung klarer Kieselsäurelösungen ist es nicht zweckmäßig, wie K. Sichling vorschreibt, das Siliciumtetrachlorid direkt in Wasser einlaufen zu lassen. Es bilden sich hierbei stets Ausscheidungen von fester Kieselsäure, die, wenn sie auch für bestimmte Zwecke nichts schaden, doch die Ausbeute an gelöster Kieselsäure verringern und deren Keime beim Konzentrieren der Lösungen Anlaß zu weiteren Ausscheidungen geben.

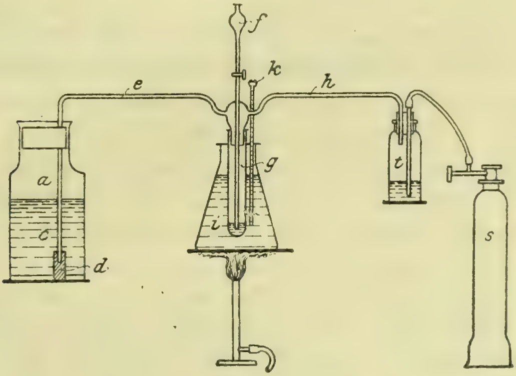
Wir fanden, daß man vollkommen klare und haltbare Sole erzielt, wenn man den mit einem trocknen und indifferenten Gase verdünnten Dampf des Siliciumtetrachlorids durch Einleiten in Wasser unter stetem Umrühren der Hydrolyse unterwirft.

Wir bedienten uns hierzu einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie der eine von uns zur Umsetzung des wasserfreien Diamid-Dampfes mit ätherischer Zinkäthyllösung zwecks Herstellung von Hydrazi-Zink benutzte und beschrieb [3]).

Die dickwandige Flasche *a* enthält reinstes destilliertes Wasser (Leitfähigkeitswasser) *c* und das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Präparatenglas *d* als pneumatischen Verschluß zur Vermeidung des Eintretens von Feuchtigkeit in die Röhre *e*, aus der die Siliciumtetrachlorid-Dämpfe eintreten. Diese werden aus einer abgewogenen Menge reinen Siliciumtetrachlorids in dem Gefäß *g*, dessen Temperatur durch das Wasserbad *i* etwas über dem Siedepunkte des Siliciumtetrachlorids gehalten wird, kontinuierlich entwickelt, indem man das Tetrachlorid durch den aufgeschliffenen Tropftrichter *f* in dem Maße, wie es verdampft, eintropfen läßt. Ein der Stahlflasche *s* oder einem Gasometer entnommener Strom von trockner Luft oder sonst einem indifferenten Gase treibt, von Röhre *h* kommend, die Dämpfe durch

[1]) Ph. Ch. **77**, 1 [1911]. [2]) K. Sichling, loc. cit. S. 30.
[3]) E. Ebler und R. L. Krause, B. 43, 1692 [1910].

das Rohr *e* in das Wasser. Vor das Verdampfungsgefäß *g* schaltet man zweckmäßig eine Trockenvorrichtung *t* ein. Auch ist es ratsam, während der Hydrolyse den Inhalt des Gefäßes *a* kräftig zu rühren und die Temperatur des Wasserbades durch das Thermometer *k* zu kontrollieren, damit allzugroße Überhitzungen des Siliciumtetrachlorids vermieden werden. Wir ließen in dieser Weise 10—20 g Siliciumtetrachlorid auf etwa 500 ccm Wasser einwirken und erhielten stets klare Lösungen, die man nach der Dialyse noch bis etwa 9% SiO_2-Gehalt konzentrieren konnte, ohne daß Abscheidung von Gel eintrat.



Bei weiterem Konzentrieren gallertisieren die Lösungen und machen dabei alle Stadien der Viscosität durch. Vollständig durch Dialyse von Säure befreite Sole sind monatelang haltbar. Es ist klar, daß die Kieselsäurehydrogele, die man aus diesen Solen erhält, mit Flußsäure rückstandslos zu verflüchtigen sind.

Die Dialyse der salzsauren Lösungen erfolgte in fließendem Wasser in Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll. Die Salzsäure geht rasch heraus; die Zeit hängt natürlich von der Oberfläche der verwendeten Membranen ab. Die Beendigung der Dialyse stellt man je nach den Ansprüchen durch Silbernitrat, einen Indicator oder durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Sols fest.

Ein auf diese Weise dargestelltes Kieselsäure-Sol, zu dessen Herstellung 40 g Siliciumtetrachlorid-Dampf in 2000 ccm Wasser (Leitfähigkeit: $\varkappa_{18^0} = 6.2 \times 10^{-6}$) eingeleitet wurden, zeigte bei längerer Dialyse folgende Leitfähigkeiten[1]):

[1]) Diese Leitfähigkeiten sind von Hrn. Dr. Siebeck im hiesigen Institut gemessen worden.

Zeit in Tagen	$\varkappa_{18^0}$
14	3.2×10^{-5}
18	2.0×10^{-5}
22	1.7×10^{-5}

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

252. J. v. Braun und W. Sobecki: Die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Dihalogenverbindungen. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

Die bisher über die Einwirkung von Magnesium auf Dihalogenverbindungen angestellten Beobachtungen sind außerordentlich spärlich: sie erstrecken sich auf das Äthylen-, Trimethylen- und Pentamethylenbromid und haben gezeigt, daß das 1.2-Dibromäthan mit Magnesium ausschließlich in Äthylen übergeht[1]), daß das 1.3-Dibrompropan zum allergrößten Teil in Trimethylen resp. Propylen übergeführt wird und daneben in ganz geringem Grade die Magnesiumverbindung des Hexamethylendibromids, $BrMg.(CH_2)_6.MgBr$, liefert, wie aus der Entstehung von Korksäure bei der Behandlung mit Kohlendioxyd geschlossen werden kann[2]), und daß endlich das 1.5-Dibrompentan einerseits das normale Magnesiumderivat, $BrMg.(CH_2)_5.MgBr$, andererseits die entsprechende Dekamethylenverbindung, $BrMg.(CH_2)_{10}.MgBr$, zu liefern imstande ist: denn bei der Einwirkung von Wasser ließ sich, wie der eine von uns festgestellt hat[3]), neben Pentan normales Decan isolieren, und bei der Einwirkung von Kohlensäure wird, wie Grignard und Vignon zu gleicher Zeit fanden[4]), neben Pimelinsäure, $CO_2H.(CH_2)_5.CO_2H$ und *cyclo*-Hexanon, $(CH_2)_5>CO$, auch die normale Dekamethylen-dicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{10}.CO_2H$, gebildet.

Nachdem durch die Arbeiten des einen von uns außer dem Dibrompentan auch das 1.4-Dibrombutan und die höheren homologen Dihalogenverbindungen der Fettreihe in letzter Zeit zugänglich gewor-

[1]) Tissier und Grignard C. r. **132**, 831 [1901]; die Beobachtungen von Ahrens und Stapler, B. **39**, 1296, 3259 [1906], über diese Reaktion bedürfen offenbar noch einer genaueren Untersuchung.

[2]) Zelinsky und Gutt, B. **40**, 3049 [1907].

[3]) B. **40**, 4065 [1907]; Wallach-Festschrift S. 374.

[4]) C. r. **144**, 1358 [1907].

den sind, und nachdem uns gelegentliche Beobachtungen gezeigt haben, daß die Grignardschen Synthesen hier einen scheinbar viel komplizierteren Verlauf als bei Monohalogenverbindungen nehmen, entschlossen wir uns, vor der Inangriffnahme der vielen, sich hier bietenden synthetischen Probleme zunächst in genauer Weise die Frage experimentell zu beantworten, wie überhaupt Magnesium auf Dihalogenderivate der Fettreihe einzuwirken vermag; dies um so mehr, als sich bei näherer Betrachtung in der Tat eine überraschende Fülle von Möglichkeiten bietet.

Bedenkt man nämlich: 1. daß das Magnesium nicht nur in der für die Grignardierung charakteristischen Weise, sondern auch halogenabspaltend zu wirken befähigt ist, und 2. daß möglicherweise nur eins von den Halogenatomen mit dem Magnesium in Reaktion treten könnte[5]), so ist aus einem Bromid (resp. Chlorid oder Jodid) I, außer der normalen Verbindung II vor allem die Bildung eines cyclischen bromfreien Körpers III und eines einseitig »grignardierten« IV zu erwarten:

$Br.(CH_2)_x.Br$ (I), $BrMg.(CH_2)_x.MgBr$ (II), $\overline{\underline{|(CH_2)_x|}}$ (III),
$BrMg.(CH_2)_x.Br$ (IV),

ferner — falls 1 Atom Magnesium auf 2 Mol. $Br.(CH_2)_x.Br$ einwirken sollte — ist die Bildung des Dibromids V vorauszusehen, das weiterhin in VI, VII und VIII übergehen kann:

$Br.(CH_2)_x.(CH_2)_x.Br$ (V), $BrMg.(CH_2)_x.(CH)_x.MgBr$ (VI),
$(BrMg.(CH_2)_x.(CH_2)_x.Br$ (VII), $\overline{\underline{|(CH_2)_x.(CH_2)_x|}}$ (VIII),

und wenn die Bromentziehung sich weiter auf 2 Mol. der Verbindung V oder auf das Gemenge von V und I erstrecken sollte, dann treten noch die Verbindungen IX und X hinzu:

$Br.(CH_2)_x.(CH_2)_x.(CH_2)_x.(CH_2)_x.Br$ (IX),
$Br.(CH_2)_x.(CH_2)_x.(CH_2)_x.Br$ (X),

die analogen weiteren Umwandlungen unterliegen können. Mit einem Wort: denkbar ist bei der Einwirkung von Magnesium auf eine Dihalogenverbindung der Fettreihe die Entstehung 1. einer Reihe von cyclischen Kohlenwasserstoffen, 2. einer Reihe von offenen Verbindungen, BrMg—X—MgBr, und BrMg—X—Br, in denen das Kohlenstoffgerüst X eine variierende Länge besitzen kann, stets aber ein Multiplum der im Ausgangsprodukt enthaltenen Kette darstellen muß.

---

[5]) Auf diese Möglichkeit weisen die Beobachtungen von Ahrens und Stapler (l. c.) beim Äthylenbromid hin.

Unsere Versuche, die eine Prüfung dieser Möglichkeiten zum Ziele hatten, erstreckten sich auf vier Dihalogenverbindungen: das 1.4-Dibrombutan, $Br.(CH_2)_4.Br$, das 1.5-Dibrompentan, $Br.(CH_2)_5.Br$, das 1.7-Dibromheptan, $Br.(CH_2)_7.Br$ und das 1.10-Dijoddecan, $J.(CH_2)_{10}.J$, und wurden teils so ausgeführt, daß wir einen Ersatz sämtlicher, im Reaktionsgemisch enthaltener BrMg-Gruppen durch Wasserstoff herbeiführten, teils so, daß wir ihren Ersatz durch Carboxylgruppen erzielten und dann in passender Weise eine Trennung der Reaktionsprodukte vornahmen. Die Versuche führten zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die Abspaltung von Halogen aus einem Molekül des Dihalogenids, die beim Äthylen- und Trimethylenbromid ganz in den Vordergrund tritt, vom Tetramethylenbromid ab vollständig aufhört, und daß ebenso wenig eine einseitige «Grignardierung« — auch bei Anwendung eines Überschusses an Dihalogenprodukt — sich in merklichem Umfang nachweisen läßt; daß aber auf der anderen Seite die Bildung der Verbindungen V, X, IX und der noch höheren Homologen in der Tat stattfindet, und zwar in einem Umfang, der in Summa fast immer ungefähr gleich ist dem Umfang, in welchem das normale Reaktionsprodukt II entsteht. Für die synthetische Anwendung der Grignardschen Reaktion bei Dihalogenverbindungen ergibt sich hieraus, soweit die Isolierung von Derivaten mit dem einfachen Komplex $-(CH_2)_x-$ angestrebt wird, eine gewisse Schwierigkeit, da die Ausbeute an diesen Verbindungen relativ gering und ihre Isolierung in ganz reinem Zustand etwas mühsam ist; auf der anderen Seite aber ergibt sich aus dem Vorstehenden die sehr willkommene Möglichkeit einer Synthese der multiplen Homologen mit den Komplexen $-(CH_2)_{2x}-$, $-(CH_2)_{3x}-$ usw., ein Weg, der voraussichtlich recht weit in das Gebiet hochmolekularer Paraffinderivate hineinführen wird.

Wie die Reaktion mit dem Magnesium bei einem Dihalogenid viel komplizierter als bei einem Monohalogenkörper erscheint, so sind auch die weiteren Umsetzungen einer Dimagnesiumverbindung, $BrMg.(CH_2)_x.MgBr$, mannigfaltiger als die eines Monomagnesiumderivats, Br—Mg—R: nicht nur weil bei manchen dieser Umsetzungen (z. B. bei der im experimentellen Teil beschriebenen Einwirkung von Kohlensäure, ferner bei der später zu beschreibenden Einwirkung von Schwefelkohlenstoff) teils offene, teils ringförmig gebaute Verbindungen entstehen können, sondern auch, weil die beiden Enden einer solchen Dimagnesiumverbindung sich nicht unbedingt gleichartig verhalten: wie z. B. aus dem Verhalten des Magnesiumdibrompentans gegen Aceton hervorgeht, (dessen Beschreibung wir, um die Verhältnisse auch nach dieser Seite zu beleuchten, in diese Abhandlung mit

aufgenommen haben) wird aus beiden Körpern nicht nur das Glykol, $(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_5.C(OH)(CH_3)_2$, nicht nur der doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$, sondern auch durch einmaligen Wasseraustritt der einfach ungesättigte Alkohol, $(CH_3)_2C(OH).C_8H_{15}$, gebildet, und es entsteht ferner noch der gesättigte Alkohol $(CH_3)_2C(OH).C_5H_{11}$, welcher zweifellos dadurch zustande kommt, daß das Magnesium-Dibrompentan nur einseitig mit dem Aceton — zu

$$\underset{\displaystyle OMgBr}{(CH_3)_2C}-(CH_2)_5.MgBr$$

zusammentritt. Auch dieses Resultat ist einerseits als ungünstig zu bezeichnen, weil die Herausarbeitung der Reaktionsprodukte dank ihrer Mannigfaltigkeit etwas erschwert wird; auf der anderen Seite aber erscheint es recht willkommen, weil dadurch die Möglichkeit der Synthese zahlreicher Produkte gegeben wird, die sich kaum auf bisher bekannten Wegen fassen ließen: man kann wohl zusammenfassend sagen, daß die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Dihalogenverbindungen zahlreicheren synthetischen Zwecken wird dienstbar gemacht werden können, als man es von den Monohalogenverbindungen her eigentlich erwarten konnte.

1.4-Dibrom-butan und Magnesium.

Das 1.4-Dibrombutan stellten wir uns teils durch Aufspaltung des Pyrrolidins, teils aus Phenoxy-butylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_2$, dar [1]). Es reagiert in absolut-ätherischer Lösung mit Magnesium sehr leicht, wobei sich ein zähes, in Äther schwer lösliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl abscheidet. Daß ein beträchtlicher Teil des Magnesiums nach synthetischer Richtung wirkt, kann schon daraus ersehen werden, daß ein nicht unbedeutender Teil des Metalls unverbraucht bleibt. Daß unter diesen Produkten der synthetischen Wirkung Cyclobutan (Sdp. 11°) oder das durch freiwillige Ringöffnung des Butans zu erwartende *n*-Buten, $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, (Sdp. —5°), auch nicht spurenweise enthalten sind, haben wir durch mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Versuche nachgewiesen, indem wir an den Kühler, der auf den Reaktionskolbon aufgesetzt war und von Wasser von ca. 20° durchflossen wurde, eine Flasche mit Brom anschlossen: nachdem die Siedetemperatur des Äthers erreicht war, konnte gar kein Eintreten von Gasblasen in das Brom mehr beobachtet werden, und die Verarbeitung der bromhaltigen Vorlage lieferte niemals eine Spur einer organischen Bromverbindung.

---

[1]) B. 39, 4119, 4357 [1906].

Bei der Schwierigkeit, das normale Butan (Sdp. + 1°) quantitativ zu fassen, verzichteten wir darauf, die Produkte der Reaktion zwischen Magnesium und Tetramethylendibromid in derselben Weise zu verarbeiten, wie wir dies in den höheren Reihen getan haben, nämlich sie durch Zersetzung mit Wasser und Isolierung der entstehenden Kohlenwasserstoffe zu charakterisieren, nahmen vielmehr die Einwirkung von Kohlendioxyd zu Hilfe. Diese führt zu einem Gemenge von alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Produkten, die in der üblichen Weise getrennt werden können.

Der alkaliunlösliche Teil, dessen Menge ca. 35% (auf das 1.4-Dibrombutan berechnet) beträgt, stellt ein intensiv ketonartig riechendes Öl dar und besteht zum größten Teil aus dem mit Wasserdampf leicht flüchtigen Cyclopentanon, $(CH_2)_4 > CO$ (Sdp. 130°): es wurde als solches durch die mit Benzaldehyd und Natronlauge fast momentan sich bildende gelbe Dibenzalverbindung charakterisiert, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein war und den richtigen Schmp. 189° zeigte. Die alkaliunlöslichen Begleiter des Pentanons sieden höher und stellen aller Wahrscheinlichkeit nach die Einwirkungsprodukte von Magnesiumdibrombutan auf das cyclische Keton dar, sie konnten aber nicht in einer für die Untersuchung ausreichenden Menge gefaßt werden.

Das Cyclopentanon selbst verdankt seine Entstehung der Umsetzung:

$$BrMg.(CH_2)_4.MgBr + CO_2 = (CH_2)_4 > CO + O(MgBr)_2,$$

die der Bildung von Cyclohexanon aus Dibrompentan, Magnesium und Kohlendioxyd ganz analog ist. Der Unterschied zwischen dem Tetra- und Pentamethylenbromid besteht nur darin, daß, während das letztere mit Kohlensäure zum Teil auch in Pimelinsäure, $CO_2H.(COH)_5.CO_2H$, übergeht, das erstere entsprechend der größeren Bildungstendenz der Fünfringe ausschließlich das cyclische Produkt liefert: aus dem alkalilöslichen Teil des Einwirkungsproduktes von Kohlensäure konnten wir nämlich die multiplen Homologen der Adipinsäure, dagegen keine Spur der Adipinsäure, $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$, selbst isolieren.

Versetzt man die alkalische Lösung, welche die organischen Säuren enthält, mit Salz- oder mit Schwefelsäure, so fällt in einer Menge, die nahezu 40% des Dibrombutans entspricht, eine farblose, feste, wachsartige Substanz aus, die nach dem Trocknen auf Ton zunächst mit wenig absolutem Äther ausgezogen wurde. Der Rückstand, der etwa 20% der ursprünglichen Fällung betrug und ein festes, schneeweißes Pulver darstellte, löste sich in Wasser viel weniger leicht wie Adipinsäure und genau entsprechend der Sebacin-

säure, $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$, in ca. 50 Tln. siedenden und 1000 Tln. kalten Wassers; er zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser auch den scharfen Schmelzpunkt (133°) und die Zusammensetzung dieser Säure. Das ätherische Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten eine etwas klebrige Substanz, die allmählich ein wachsartiges Aussehen annahm, keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte und ihrer Zusammensetzung nach als ein Gemenge von wenig Sebacinsäure mit der Dodekamethylen-dicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$, und vielleicht mit noch höheren homologen Säuren aufgefaßt werden muß.

0.1036 g Sbst.: 0.2443 g CO_2, 0.0953 g H_2O.

$CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$.	Ber.	C 59.39,	H 8.91.
$CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$.	»	» 65.12,	» 10.08.
	Gef.	» 64.31,	» 10.29.

Eine saubere Trennung dieser Säuren, deren Entstehung durch die Schemata:

$$2\,Br.(CH_2)_4.Br \xrightarrow{Mg} Br.(CH_2)_8.Br \xrightarrow{2\,Mg} BrMg.(CH_2)_8.MgBr \xrightarrow{2\,CO_2} CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H;$$

$$Br.(CH_2)_4.Br + Br.(CH_2)_8.Br \xrightarrow{Mg} Br.(CH_2)_{12}.Br \xrightarrow{2\,Mg} BrMg.(CH_2)_{12}.MgBr \xrightarrow{2\,CO_2} CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$$

wiedergegeben wird, wird sich wohl erst durchführen lassen, nachdem man die Eigenschaften der höheren Paraffindicarbonsäuren genau kennen gelernt haben wird.

1.5-Dibrom-pentan und Magnesium.

Reines Dibrompentan reagiert mit Magnesium ebenso leicht wie Dibrombutan, und wie bei diesem scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines dicken, in Äther schwer löslichen Oeles ab; sind dem Dibromid kleine Mengen des bei seiner Darstellung aus Benzoylpiperidin immer mit entstehenden Benzonitrils beigemengt, so verläuft die Umsetzung träger, kann aber durch längeres Kochen und Anwendung von aktiviertem Magnesium schließlich erzwungen werden; wächst aber die Menge des Benzonitrils über einige Prozente hinaus, so hört jede Reaktion auf. — Die in synthetischer Richtung verlaufenden Prozesse, auf welche frühere Beobachtungen hinwiesen, gelang es uns unter Anwendung einer erheblichen Quantität Dibrompentan in ihren Einzelheiten aufzuklären, und zwar indem wir die Einwirkung von Wasser auf das Magnesium-Dibrompentan-Reaktionsprodukt zu Hilfe nahmen.

Wir konnten zunächst sicherstellen, daß ebenso wenig wie aus Tetramethylenbromid Cyclobutan, aus Pentamethylenbromid Cyclo-

pentan gebildet wird, obgleich wir bei der Leichtigkeit, mit der Fünfringe zustande kommen, mit Sicherheit dessen Entstehung erwarteten: destilliert man nach stattgefundener Umsetzung alles aus der Reaktionsmasse ab, was bei Wasserbad-Temperatur übergeht, so besteht das Destillat lediglich aus Äther; es geht nach dem Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser glatt in Lösung, keine Spur des durch Schwefelsäure unangreifbaren Pentamethylens zurücklassend. Läßt man zu dem Rückstand, ohne den absteigenden Kühler zu entfernen, Wasser tropfenweise hinzutreten, so findet eine sehr heftige Reaktion statt, und es destilliert eine in der Regel gänzlich bromfreie Flüssigkeit (A) über, in welcher neben geringen Mengen Äther die leichter flüchtigen Produkte der Reaktion enthalten sind: sie werden zur Befreiung von Äther kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die im Zersetzungskolben zurückbleibenden, schwerer flüchtigen Reaktionsprodukte (B) enthalten gewöhnlich eine Spur Brom und werden nach dem Ausschütteln mit Äther zunächst kurze Zeit mit einer Base (z. B. Piperidin) erwärmt; dann wird die Lösung mit verdünnter Säure ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther bei niedriger Temperatur abdestilliert.

Sowohl A wie B stellen Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe dar und können nur durch oft wiederholte Destillation in die einzelnen Bestandteile zerlegt werden.

A beginnt bei 35° zu destillieren und liefert eine Hauptfraktion bis 45°; dann steigt das Thermometer schnell, und es folgt bei 170—185° eine zweite Fraktion, deren Menge etwa $^1/_3$ der ersten beträgt. Vereinigt man den dann noch zurückbleibenden Rückstand mit B und destilliert im Vakuum, so erhält man einen nicht sehr bedeutenden Vorlauf von 80° bis über 100° (16 mm), und der Rest (B_1) destilliert dann ununterbrochen bis gegen 250°, auch dann noch einen beträchtlichen Rückstand (B_2) hinterlassend. — Die niedrigst siedende Fraktion erweist sich als Pentan, $CH_3.(CH_2)_3.CH_3$, und kann leicht rein mit dem Sdp. 36—38° erhalten werden.

In den Fraktionen 170—185° unter gew. Druck und 80—100° im Vakuum ist hauptsächlich *n*-Decan, $CH_3.(CH_2)_8.CH_3$, enthalten, welches nach mehrmaliger Fraktionierung rein vom Sdp. 172—175° zu erhalten ist.

0.1270 g Sbst.: 0.3926 g CO_2, 0.1746 g H_2O.

$C_{10}H_{22}$. Ber. C 84.50. H 15.50.
Gef. » 84.31, » 15.28.

Schwieriger gestaltet sich die Isolierung der höheren Homologen in reinem Zustand. Das Pentadecan, $CH_3.(CH_2)_{13}.CH_3$, ist in dem von 140—190° siedenden Teil von B_1 enthalten und wird als bei 267—272° (atm. Druck) siedende Fraktion gewonnen, die allerdings noch kleine Beimengungen enthält, worauf der Schmelzpunkt (0° statt 10°) und die Analysenresultate hinweisen.

0.1212 g Sbst.: 0.3734 g CO_2, 0.1622 g H_2O.

$C_{15}H_{32}$. Ber. C 84.90, H 15.10.

Gef. » 84.02, » 14.97.

Das Eikosan, $CH_3.(CH_2)_{18}.CH_3$, findet sich in der bei 200—230° (16 mm) siedenden Fraktion vor; diese Fraktion erstarrt fast vollständig bei Zimmertemperatur und liefert nach dem Abpressen auf Ton den schneeweißen, bei 37° schmelzenden Eikosan-Kohlenwasserstoff, der sich bei der Analyse als fast ganz rein erweist.

Der Rückstand B_2 endlich schmilzt unscharf von 40° ab und stellt zweifellos ein Gemenge der Homologen des Eikosans dar. Was die Ausbeute betrifft, so lassen sich an Pentan 35% des Dibromids gewinnen, an Decan ca. 15%, Pentadecan nicht ganz 10%, Eikosan nur wenige Prozente, und etwa 15%, also eine relativ recht große Quantität, machen die höheren Paraffine aus. Die Ausbeute an Pentan fällt zweifellos wegen dessen Flüchtigkeit etwas zu niedrig aus: die Menge dürfte in Wirklichkeit, wie aus Grignard und Vignons (l. c.) Beobachtungen über die Umsetzung von Magnesium-Dibrompentan mit Essigester zu folgern ist, und wie aus unseren eigenen, weiter mitzuteilenden Versuchen über die Umsetzung mit Aceton hervorgeht, rund 50% betragen.

1.7-Dibrom-heptan und Magnesium.

Das 1.7-Dibromheptan[1]) reagiert mit Magnesium bedeutend träger wie die niederen Homologen, so daß die Reaktion immer durch Jodzusatz eingeleitet werden muß.

Auch hier bildet sich keine Spur Cycloheptan: behandelt man die Reaktionsmasse mit Wasser, so erhält man ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches zunächst eine bei 92—100° siedende Hauptfraktion liefert. Diese geht nach der Befreiung durch konzentrierte Schwefelsäure von beigemengtem Äther völlig konstant bei 97.5—98.5° über und besitzt die genaue Zusammensetzung des *n*-Heptans, $CH_3.(CH_2)_5.CH_3$.

0.1021 g Sbst.: 0.3150 g CO_2, 0.1449 g H_2O.

C_7H_{16}. Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 84.14, » 15.87.

---

[1]) Vergl. B. **44**, 1468 [1911].

Der Rest destilliert wie beim Pentamethylenbromid in sehr weiten Grenzen — bis über 350° — und hinterläßt auch dann noch einen höher siedenden Rückstand. Wir haben uns damit begnügt, das um 250° herum siedende Tetradecan, $CH_3.(CH_2)_{12}.CH_3$, zu isolieren, welches wir in nahezu reiner Form und nur 6° unterhalb des richtigen Schmelzpunktes schmelzend (— 1° statt + 5°) fassen konnten.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Kohlensäure auf das aus Dibromheptan und Magnesium entstehende Reaktionsprodukt bot für uns das Hauptinteresse die Beantwortung der Frage, ob sich wohl hier wie bei den niederen Homologen die Entstehung eines cyclischen Ketons noch nachweisen läßt. Wir konnten feststellen, daß zwar neben alkalilöslichen Produkten eine Spur eines alkaliunlöslichen Öls gebildet wird, dies besitzt aber keine Ketoneigenschaften und verdankt offenbar seine Entstehung einer geringfügigen Nebenreaktion. Dagegen läßt sich, wie zu erwarten war, die Heptamethylendicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$, in reichlicher Menge fassen, während die Pimelinsäure aus Dibrompentan nur in ganz geringem Umfang, die Adipinsäure aus Dibrombutan überhaupt nicht entsteht. Man isoliert die Säure, wenn man das Gemenge der mit Kohlensäure entstehenden alkalilöslichen Produkte, die eine wachsartige Masse darstellen, mit nicht zu viel siedendem Wasser auszieht, von ungelöstem Öl (A) filtriert, das Filtrat stark konzentriert, mehrere Male mit Äther ausschüttelt und den Ätherrückstand aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so die analysenreine Azelainsäure vom glatten Schmp. 106°, während A ein buntes Gemisch der höheren multiplen Homologen darstellt, für dessen Trennung das auf S. 1923 Gesagte gilt.

1.10-Dijod-decan und Magnesium.

Das Dijoddecan reagiert mit Magnesium nicht viel träger wie das Dibromheptan und liefert wie die niederen Homologen ein buntes Gemisch von Umsetzungsprodukten.

Die Einwirkung von Wasser führt zu einem halogenfreien Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus dem sich leicht als niedrigst siedende Fraktion das bei 172—175° überdestillierende Decan isolieren läßt, welches wie in den niederen Reihen frei von einem wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, ist.

0.1180 g Sbst.: 0.3650 g OO_2, 0.1597 g H_2O.

$C_{10}H_{22}$. Ber. C 84.50, H 15.50.

Gef. » 84.36, » 15.14.

Bei weiterer Destillation erhält man eine unter 15 mm um 200° herum siedende Fraktion, die bei 37° schmilzt und sich als das zu

erwartende Eikosan, $CH_3.(CH_2)_{18}.CH_3$, erweist, und dann steigt die Temperatur ununterbrochen, ohne daß sich größere, einheitlich siedende Fraktionen isolieren lassen. Der etwas über 300° siedende Anteil, der sehr schnell fest wird und bei ca. 60° schmilzt, dürfte im wesentlichen aus Tetrakontan, $CH_3.(CH_2)_{38}.CH_3$, bestehen.

In ganz analoger Weise führt die Behandlung mit Kohlensäure zu einem Gemisch von Säuren, das wie in den niederen Reihen, ein wachsartiges Aussehen hat: die Dekamethylen-dicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$ (Schmp. 124°), läßt sich hieraus leicht durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Wasser und Abkühlen der wäßrigen Lösung in reinem Zustande erhalten. Ihre Begleiterinnen, die in halbfester Form zurückbleiben, sauber von einander zu trennen, war uns leider bisher nicht möglich. Wir gedenken, diese Versuche demnächst mit einer größeren Menge Ausgangsmaterial in Angriff zu nehmen, da gerade das Dijoddecan sich von den bisher bekannten Dihalogenverbindungen am besten dazu eignet, um recht weit in das Gebiet der höheren Paraffinderivate vorzudringen. Wir sind uns dabei allerdings wohl bewußt, daß das Auffinden guter Trennungswege eine nicht ganz leichte Arbeit darstellen wird.

Magnesium-Dibrompentan und Aceton.

Von den Umsetzungen des Dibrompentan-Magnesiums ist bisher lediglich von Grignard und Vignon (l. c.), die Reaktion mit Kohlensäure, mit Essigester, die u. a. zu Methylcyclohexanol, $(CH_2)_5{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$, und Tetrahydrotoluol führt, und mit Diacetyl, bei der ein siebengliedriger Ring gebildet wird, untersucht worden. Die Umsetzung mit dem einfachsten Keton, dem Aceton, hat der eine von uns schon vor mehreren Jahren studiert und dabei das Hauptprodukt der Reaktion, das Glykol $(CH_3)_2.C(OH).(CH_3)_5.C(OH)(CH_3)_2$, isolieren können, ohne zunächst die übrigen Reaktionsprodukte näher zu untersuchen [1]). Sie sind, wie in der Einleitung erwähnt, mannigfacher Art und werden sich wohl allgemein bei der Einwirkung von Carbonylverbindungen auf Magnesiumdihalogenverbindungen beobachten lassen. Das durch Zutropfenlassen von Aceton zu Magnesiumdibrompentan unter heftiger Reaktion gebildete Produkt stellt, wenn man es 12 Stunden stehen läßt und mit Essigsäure zersetzt, eine ganz schwach bromhaltige, angenehm citronenähnlich riechende Flüssigkeit dar, die in sehr weiten Grenzen siedet: der größere Teil (A) geht unter 12 mm Druck ziemlich kontinuierlich von 60—180° über und enthält alle die Produkte,

[1]) Vergl. darüber die kurze Notiz in der Wallach-Festschrift, S. 374.

die aus $BrMg.(CH_2)_5.MgBr$ und Aceton gebildet werden: er entspricht ungefähr der Hälfte des angewandten Dibrompentans. Von 180° ab steigt die Temperatur schneller; der dann im Kolben zurückbleibende Rückstand, der ein sehr dunkles Öl darstellt, läßt sich aber nicht mehr glatt überdestillieren, sondern beginnt sich noch oberhalb von 200° zu zersetzen: er enthält zweifellos die Einwirkungsprodukte des Acetons auf die multiplen Homologen des Magnesiumdibrompentans.

Aus A läßt sich zunächst bei sehr langsamer Destillation ein niedrigst (bei 80° unter 12 mm Druck) siedender Teil herausfraktionieren, der nach wiederholter Destillation schließlich bei 157—163° (und zwar der Hauptmenge nach bei 160—162°) unter gewöhnlichem Druck übergeht, angenehm aromatisch riecht, bromfrei ist und die Zusammensetzung $C_8H_{18}O$ besitzt.

0.1226 g Sbst.: 0.3340 g CO_2, 0.1516 g H_2O.

$C_8H_{18}O$. Ber. C 73.85, H 13.8.

Gef. » 74.30, » 13.84.

Wie bereits erwähnt, verdankt die Verbindung zweifellos ihre Entstehung der einseitigen Reaktion des Acetons mit Magnesiumdibrompentan,

$$(CH_3)_2>CO + BrMg.(CH_2)_5.MgBr$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C(OMgBr).(CH_2)_5.MgBr \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C(OH).(CH_2)_5.H,$$

also dem Widerstand, der der gleichzeitigen Aufnahme zweier Acetonreste entgegengebracht wird; es ist bemerkenswert, daß der Alkohol, der vor kurzer Zeit auch von Muset[1]) aus *n*-Capronsäureäthylester und Magnesiummethyljodid erhalten worden ist (Sdp. 162°), aus Magnesiumdibrompentan auch bei Anwendung von überschüssigem Aceton gebildet wird und zwar in der relativ bedeutenden Ausbeute von 10—13% (auf das gesamte Dibrompentan bezogen). Die oberhalb von 80° siedenden Anteile von A erweisen sich als stark ungesättigt und enthalten zweifellos den weiter unten beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$, der sich aber in ganz reiner Form nicht herausfraktionieren läßt; erst aus den etwas über 100° siedenden Anteilen gelingt es wieder, eine einheitliche Fraktion zu isolieren, die zwar noch schwach bromhaltig ist, aber durch kurzes Behandeln mit Piperidin und Ausschütteln mit verdünnter Säure halogenfrei erhalten werden kann. Sie geht der Hauptsache nach bei 107—109° (14 mm Druck) über, besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$ und riecht angenehm nach Citronellol.

---

[1]) C. **1907**, I, 313.

0.1166 g Sbst.: 0.3289 g CO_2, 0.1375 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.65, H 12.94.

Gef. » 76.93, » 13.19.

Die Verbindung stellt einen ungesättigten Alkohol dar, wie aus den folgenden optischen Daten hervorgeht, wenn sie auch keine sehr genaue Übereinstimmung mit der Theorie zeigen.

$d_4^{20} = 0.8467°$, $n_D = 1.45512$, $\mathfrak{M}_d$ ber. 53.86, gef. 54.49.

Der Körper stellt natürlich das einseitige Dehydratationsprodukt des weiter unten beschriebenen Glykols dar und kann die Formel I oder II besitzen:

$(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_5.C(CH_3):CH_2$ (I),

$(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_4.CH:C(CH_3)_2$ (II).

Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der beiden ungesättigten Alkohole vor; es war indessen nicht möglich, durch oxydativen Abbau die Gegenwart beider streng zu beweisen. — Aus den über 110° siedenden Anteilen von A läßt sich endlich das am leichtesten faßbare Einwirkungsprodukt von Aceton auf Magnesiumdibrompentan, das Glykol, isolieren: es siedet der Hauptsache nach bei 135—145° (12 mm), erstarrt schnell zu einer festen, weißen Krystallmasse und kann durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin bequem in analysenreiner Form gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 77° [1]).

0.1474 g Sbst.: 0.3786 g CO_2, 0.1648 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O_2$. Ber. C 70.21, H 12.76.

Gef. » 70.05, » 12.42.

Durch Eintragen des Glykols in gekühlten, überschüssigen Bromwasserstoff-Eisessig findet unter geringer Temperaturerhöhung ein glatter Austausch der Hydroxylgruppen gegen Brom statt, wobei sich das Dibromid aus der ursprünglich klaren Lösung als dickes Öl abscheidet. Es ist nicht zum Erstarren zu bringen, wird aber durch sorgfältiges Waschen und längeres Trocknen im Exsiccator rein erhalten.

0.1846 g Sbst.: 0.2204 g AgBr.

$C_{11}H_{22}Br_2$. Ber. Br 50.95. Gef. Br 50.81.

Wenn man das Dibromid in der üblichen Weise mit Pyridin kocht, so findet eine quantitative Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff

[1]) Das analog gebaute, von Harries aus Bernsteinsäureester und Magnesiumjodmethyl gewonnene Glykol $(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_2.C(OH)(CH_3)_2$ schmilzt bei 89° (A. **343**, 363 [1905]); das Glykol $(CH_3)_2.C(OH).(CH_2)_7.C(OH)(CH_3)_2$, das leicht aus Magnesiumjodmethyl und dem von dem einen von uns dargestellten Diketon $CH_3.CO.(CH_2)_7.CO.CH_3$ (B. **40**, 3943 [1907]), bereitet werden kann, schmilzt bei 50°.

statt. Das Reaktionsprodukt zeigt keinen ganz einheitlichen Sdp. (180—185°) und dürfte, wie dies z. B. auch Harries (l. c.) bei den Versuchen mit dem Glykol $(CH)_2\,C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$ gefunden hat, ein Gemenge zweier, vielleicht dreier doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoffe,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C:CH.(CH_2)_3.CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},\quad \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\geqslant\!C.(CH_2)_5.C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C:CH.(CH_2)_4.C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix},$$

darstellen. Das Produkt absorbiert übrigens schnell Sauerstoff aus der Luft, was in den folgenden Daten deutlich zum Ausdruck kommt.

0.1136 g Sbst.: 1.3588 g CO_2, 0.1377 g H_2O.

$C_{11}H_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16.
Gef. » 86.14, » 13.56.

$d_4^{20} = 0.7759$. $n_D = 1.4504$.

$\mathfrak{M}_d$ ber. $\overline{\underline{2}}$ 51.95, gef. 52.69.

Da eine Trennung der Kohlenwasserstoffe durch Destillation nicht zu erzielen war, haben wir versucht, eine solche durch Bromaddition zu erreichen, leider aber auch ohne Erfolg. Das Bromanlagerungsprodukt erhält man als dickes Öl, aus dem sich durch Abkühlung keine festen Bestandteile absondern lassen, welches natürlich auch nicht destillierbar ist und daher ohne weitere Reinigung bloß nach gutem Trocknen analysiert werden mußte. Das Resultat genügt, um zu zeigen, daß 4 Atome Brom aufgenommen worden sind.

0.2786 g Sbst.: 0.4354 g AgBr.

$C_{11}H_{20}Br_4$. Ber. Br 67.80. Gef. Br 66.51.

Über die Einwirkung von Dibrompentanmagnesium auf Ketone aus anderen Gruppen — Cyclohexanon, Acetophenon, Chinon — haben wir einstweilen nur einige orientierende Versuche angestellt, die uns gezeigt haben, daß die Reaktion ähnlich kompliziert wie beim aliphatischen Aceton verläuft, und daß die Isolierung der Reaktionsprodukte wegen ihrer höheren Siedepunkte mit größeren Schwierigkeiten verknüpft sein wird. Von Aldehyden haben wir einstweilen nur den Formaldehyd — in der Trioxymethylen-Form — in den Kreis der Untersuchung gezogen, um zu sehen, ob sich wohl die Reaktion eignet, um einen glatten Übergang von der Pentan- zur Heptanreihe zu schaffen:

$$BrMg.(CH_2)_5.MgBr + 2\,CH_2O \longrightarrow OH.CH_2.(CH_2)_5.CH_2.OH.$$

Das ist, wie sich gezeigt hat, nicht der Fall, und zwar einerseits wegen der Trägheit, mit der Trioxymethylen reagiert, und andererseits wegen der Schwierigkeit, das in Wasser leicht lösliche Hepta-

methylenglykol aus der Reaktionsmasse zu isolieren; der alte, über das Pimelinsäurenitril, $CN.(CH_2)_5.CN$, und Heptamethylendiamin, $NH_2.(CH_2)_7.NH_2$, führende Weg[1]) erscheint also weit zuverlässiger und bequemer, um von den Penta- zu den Heptamethylenverbindungen zu gelangen.

---

253. Richard Meyer und Siegfried Schuster: Über pyrogene Umsetzungen von Kohlendioxyd mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzolkörpern auf Mercaptane haben Victor Meyer und Otto Stadler[2]) die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die erhaltenen schwefelhaltigen Öle bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ein beträchtliches Gasvolumen ergaben, welches einem Stickstoffgehalt bis zu 16 % entsprach, während sie sich bei näherer Untersuchung als stickstofffrei erwiesen. Bei genügend langsamer Ausführung der Verbrennung konnte die Gasentwicklung vermieden werden. Das bei den ersten Analysen aufgefangene Gas war kein Stickstoff, sondern Kohlenoxyd.

Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wurde angenommen, daß sich bei rascher Verbrennung der schwefelhaltigen Verbindungen vorübergehend Schwefeldioxyd bildet, welches unter den Bedingungen der Operation — bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen usw. — das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert. Wirklich erhielten die Verfasser kleine Mengen von Kohlenoxyd, als sie Kohlendioxyd gemengt mit Schwefeldioxyd über glühende Kupferspiralen leiteten.

Da uns die Frage durch diese flüchtigen Versuche nicht hinreichend geklärt erschien, so beschlossen wir, eine etwas eingehendere Untersuchung vorzunehmen. Es wurde deshalb Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gemischt durch eine glühende Röhre geleitet; aber das Ergebnis waren nur Spuren von Kohlenoxyd, gleichgültig, ob die Röhre leer oder mit Kupferoxyd, mit metallischem Kupfer oder dergleichen gefüllt war. Nur in einem Falle konnte eine meßbare, immerhin auch nur sehr geringe Menge von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

---

[1]) B. **38**, 2203 [1905]; **39**, 2018 [1906]; **44**, 1468 [1911].

[2]) B. **17**, 1576, 2075 [1884]; vergl. auch B. **41**, 4569, 4708 [1908].

Demnach mußte die Kohlenoxyd-Bildung bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger Verbindungen durch andere Reaktionen bedingt sein. Die nächstliegende Vermutung war, daß bei der Verbrennung vorübergehend Schwefelkohlenstoff gebildet wird, und daß dieser reduzierend auf Kohlendioxyd einwirkt. Deshalb wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, und dabei in der Tat beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd erhalten, welche übrigens bei wechselnden Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankten[1]). Gleichzeitig wird Schwefel abgeschieden. Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung

$$CO_2 + CS_2 = 2CO + S_2.$$

Der Vorgang erwies sich als umkehrbar. Wahrscheinlich treten dabei auch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid auf infolge der Reaktion

$$CO + S \rightleftharpoons COS$$ [2]).

Hierbei konnte man aber nicht stehen bleiben, denn bei der Kohlenoxyd-Bildung im Verbrennungsrohr konnten noch andere Körper, wie Schwefelwasserstoff oder Wasserdampf beteiligt sein. Schwefelwasserstoff zerfällt bei hoher Temperatur in Wasserstoff und Schwefel[3]); der dabei freiwerdende Wasserstoff konnte dann reduzierend auf Kohlendioxyd wirken und so zur Bildung von Kohlenoxyd Veranlassung geben. In der Tat wurde beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff[4]) reichlich Kohlenoxyd gebildet; zugleich wurde auch hier Wasserstoff und freier Schwefel erhalten. — Ob hierbei die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs im Spiel ist, bleibt aber doch zweifelhaft. Wie besondere Versuche zeigten, ist diese Dissoziation innerhalb der von uns angewandten Temperaturen nur sehr gering; wird platinierter Quarz angewandt, so wird sie erheblicher. Auch eine Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff lieferte nur sehr wenig Kohlenoxyd.

Hiernach ist es wohl am wahrscheinlichsten, eine direkte Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zu Kohlen-

---

[1]) Die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff ist schon 1885 von Eilsart angegeben worden, worüber weiter unten Näheres.

[2]) v. Than, A. Spl. 5, 263 [1867].

[3]) Gmelin-Kraut, Anorgan. Chemie, 7. Aufl. [1907], Bd. 1, Abt. I, S. 394. Die Dissoziation ist erst bei 1690° vollständig; über den Grad derselben bei niederen Temperaturen waren die Angaben schwankend.

[4]) Der verwandte Schwefelwasserstoff war frei von elementarem Wasserstoff; vergl. weiter unten.

oxyd, Wasser und Schwefel anzunehmen; dies umsomehr, als sich auch die entgegengesetzte Umsetzung verwirklichen ließ, so daß wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben:

$$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons CO + H_2O + S.$$

Der bei den Versuchen auftretende Wasserstoff konnte wohl nur durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf entstanden sein, entsprechend dem Wassergas-Gleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2.$$

In der Tat überzeugten wir uns, daß unter unseren Versuchsbedingungen Kohlenoxyd und Wasserdampf unter Bildung von freiem Wasserstoff in Reaktion treten.

Sehr merkwürdige Umsetzungen wurden festgestellt bei der Einwirkung von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf. Sie lieferte Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Schwefel. Man könnte deshalb vermuten, daß die Reaktion nach der Gleichung

$$CO_2 + CS_2 + H_2O = CO_2 + CO + H_2S + S$$

verläuft, d. h. daß die Kohlensäure gar nicht daran teilnimmt. Dies trifft jedoch nicht zu, denn als ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf ohne Beimengung von Kohlendioxyd durch ein glühendes Rohr geleitet wurde, bildete sich nicht die geringste Spur von Kohlenoxyd oder freiem Schwefel[1]).

Demnach finden bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff-Dampf auf feuchtes Kohlendioxyd in der Hauptsache die beiden folgenden Umsetzungen statt:

1. $CO_2 + CS_2 \rightleftharpoons 2CO + S_2$,
2. $CO + S + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$;

daneben untergeordnet:

3. $CO + S \rightleftharpoons COS$,
4. $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$.

Infolge der Umkehrbarkeit dieser Reaktionen wird sich, je nach Druck und Temperatur ein Gleichgewicht einstellen, bei welchem sich Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff-, Wasser- und Schwefeldampf, sowie etwas freier Wasserstoff und Kohlenoxysulfid neben einander vorfinden.

Ferner wurden noch die folgenden Gemische auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft:

---

[1]) Nach Versuchen von Schlagdenhauffen (J. 1856, 293) und von R. Witzek (J. f. Gasbel. 46, 21 ff.; C. 1903, I, 1052) reagieren Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf bei höheren Temperaturen im Sinne der Gleichung $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$. Beide haben aber unter Bedingungen gearbeitet, die von den unserigen erheblich abweichen.

Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf, trocken und in Gegenwart von Wasserdampf;

Kohlendioxyd und Schwefel-Dampf, desgleichen, ohne daß dabei eine Bildung von Kohlenoxyd beobachtet wurde.

Nach diesen Ergebnissen kann es kaum einem Zweifel unterliegen, daß die von V. Meyer und Stadler beobachtete Erscheinung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff — oder von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen — auf Kohlendioxyd hervorgerufen wurde; vielleicht ist auch die Umsetzung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff daran beteiligt. Auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen können die von uns studierten Reaktionen eine Rolle spielen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Gase und Dämpfe, welche in Reaktion gebracht werden sollten, durch eine in einem Erlenmeyerschen Ofen durch Gasflammen erhitzte Verbrennungsröhre geleitet wurden. Die Röhre war entweder leer oder mit Bimssteinstücken, Kupferdrahtnetz, drahtförmigem Kupferoxyd oder platiniertem Quarz gefüllt.

Die Temperatur wurde geschätzt als Rotglut, schwache oder starke Rotglut. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde entweder durch die Zahl der Gasblasen geschätzt, oder es wurden die den Apparat durchströmenden Gasvolume und die Dauer des Versuches gemessen. Zur Einführung von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf ließ man die Gase Waschflaschen durchströmen, welche mit den genannten Flüssigkeiten gefüllt waren, so daß sie sich mit den Dämpfen derselben sättigten. Bei einigen Versuchen wurden diese Flüssigkeiten durch Einstellen der Waschflaschen in Wasserbäder erwärmt. Schwefeldampf wurde eingeführt, indem ein mit Schwefel gefülltes Porzellanschiffchen in die Verbrennungsröhre geschoben wurde.

Das aus der Verbrennungsröhre austretende Gas wurde in einer mit Hahn versehenen Meßröhre oder in einem Schiffschen Azotometer oder auch in einem Liter-Zylinder aufgefangen; je nach den Umständen über wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder über Wasser. Wo es nötig war, wurden zwischen der Verbrennungsröhre und dem Sammelgefäß für die austretenden Gase Apparate zur Absorption einzelner Bestandteile des Gasgemisches eingeschaltet. Die beiden Abbildungen 1 und 2 mögen als Beispiele solcher Versuchsanordnungen dienen.

Über die Ausführung der Analysen sei Folgendes bemerkt.

Kohlendioxyd wurde in der üblichen Weise durch Absorption in Kalilauge bestimmt.

Schwefelkohlenstoff, dessen Dampf infolge seiner hohen Spannung — bei 18° 275 mm — von dem Gasstrom in großer Menge fortgeführt wird, wurde durch alkoholische Kalilauge zurückgehalten. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß diese Absorption vollständig ist: Luft wurde mit Schwefelkohlenstoff-Dampf gesättigt, mit alkoholischer Kalilauge behandelt und darauf in der Explosionspipette elektrischen Funken ausgesetzt. Nach Einführung wäßriger Kalilauge trat jetzt keine Volumenverminderung ein. Zur Sicherheit wurde für jeden Versuch frische alkoholische Kalilauge verwendet.

Kohlenoxyd wurde durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür bestimmt.

Wasserstoff wurde nach Entfernung etwa vorhandenen Kohlenoxyds in der Explosionspipette mit Luft verbrannt und die Volumenabnahme festgestellt.

Da es sich bei der Ermittlung der Gase nur um ungefähre Vergleichswerte handelte, so konnte auf eine Reduktion der gemessenen Volumina auf 0° und 760 mm verzichtet werden. Die Angaben beziehen sich alle auf die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes, der im Keller lag und daher nur geringe Schwankungen zeigte. Auch der Luftdruck konnte annähernd als konstant und normal angesehen werden.

Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Die beiden Gase wurden zur Beobachtung der Strömungsgeschwindigkeit durch eine etwas Wasser enthaltende Flasche geleitet, darauf durch die geheizte Verbrennungsröhre, weiter durch eine leere Flasche; schließlich wurden sie über wäßriger Kalilauge aufgefangen.

Die Versuche wurden in mannigfaltigster Weise variiert: die Röhre war entweder leer oder mit gebranntem Kalk, mit Kupferdrahtnetz, Kupferoxyd oder mit Kupfer und Kupferoxyd gefüllt. Die beiden Gase wurden entweder in annähernd gleicher Menge oder mit einem Überschuß eines von beiden eingeleitet und die Temperatur der Röhre in der oben angeführten Weise verändert; die Dauer des einzelnen Versuches schwankte zwischen 20 Minuten und 11 Stunden.

Nachdem unverändertes Kohlen- und Schwefeldioxyd, sowie etwa gebildetes Schwefeltrioxyd in der vorgelegten Kalilauge absorbiert waren, konnte ein übrig gebliebenes Gasvolumen nur aus Kohlenoxyd und vielleicht etwas Luft bestehen. Zur Bestimmung des ersteren wurde es in einer Absorptionspipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt. So wurde entweder gar kein oder nur Spuren

von Kohlenoxyd nachgewiesen; nur bei einem Versuch, als das Gemenge der beiden Gase 11 Stdn. lang über glühendes Kupfer und Kupferoxyd geleitet worden war, fanden sich in der Meßröhre 2.7 ccm Kohlenoxyd.

Das Kupfer war oberflächlich etwas geschwärzt. Bei den Versuchen mit Ätzkalk enthielt dieser nach Beendigung der Operation Schwefelcalcium und Calciumsulfat[1]), wohl im Sinne der Gleichung

$$4\,CaO + 4\,SO_2 = CaS + 3\,CaSO_4.$$

Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff.

Vor längerer Zeit hat A. Eilsart[2]) ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf über glühendes Kupfer geleitet, und dabei eine »reichliche Menge von Kohlenoxyd« erhalten. Man könnte vermuten, daß hier das Kupfer dem Schwefelkohlenstoff den Schwefel entzogen hat, worauf sich dann der frei gewordene Kohlenstoff mit dem Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd umsetzte. Unsere Versuche haben aber diese Vermutung nicht bestätigt, da unter sonst günstigen Bedingungen aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff stets beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd gebildet wurden, gleichgültig, ob die Röhre mit Kupfer beschickt war oder nicht.

Bei den ersten Versuchen wurde ein feuchtes Gasgemenge angewandt. Da aber, wie schon bemerkt, die Anwesenheit von Wasserdampf den Reaktionsverlauf sehr wesentlich verändert — es tritt neben Kohlenoxyd freier Schwefel und Schwefelwasserstoff auf —, so wurde bei den folgenden Versuchen der Wasserdampf vollkommen ausgeschlossen.

Versuchsanordnung.

Kohlensäure wurde durch eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Waschflasche geleitet, wodurch sie sich bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur mit den Dämpfen der genannten Verbindung belud. Darauf passierte das Gemenge eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure, durch welche der Schwefelkohlenstoff-Dampf größtenteils unkondensiert hindurchging, und trat dann in die Verbrennungsröhre ein. Zwischen dieser und der Meßröhre war eine leere Flasche zur Aufnahme des durch die Reaktion gebildeten Schwefels eingeschaltet: ferner eine Flasche mit Bleilösung, um die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff anzuzeigen, und eine mit titrierter Jodlösung gefüllte, um etwa gebildetes Schwefeldioxyd zurückzuhalten und nach-

---

[1]) Vergl. Gmelin-Kraut, Anorgan. Chem. 7. Aufl. [1907] Bd. **1**, Abt. 1. 455.

[2]) Chem. N. **52**, 183; J. **1885**, 456.

weisen zu lassen. Da der Schwefelkohlenstoff sich sehr schwer kondensiert, so wurde das entweichende Gas schließlich über alkoholischer Kalilauge aufgefangen.

Mehr als 20 Versuche wurden angestellt. Bei einigen war die Röhre leer, bei anderen ganz oder z. T. mit Bimsstein, platiniertem Quarz, Kupfer oder Kupferoxyd beschickt. Die Menge der durch den Apparat geleiteten Kohlensäure schwankte zwischen 100 und 1000 ccm; die Dauer des Versuches zwischen 5 Minuten und 5 Stunden. In allen Fällen wurden beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd erhalten. Als Beispiele seien die folgenden Protokollnotizen angeführt.

Nr.	Füllung des Rohrs	Temperatur des Rohrs	Dauer des Versuchs Min.	angewandte Gasmenge ccm	desgl. ccm/Min	Kohlenoxyd ccm	desgl. in % des angewandten CO_2
1.	leer	unter Rotglut	85	500	5.9	0.9	0.18
2.	leer	Rotglut	60	500	8.3	33.3	6.7
3.	12 cm Bimsstein	starke Rotglut	60	1000	17	41.3	4.1
4.	75 cm Bimsstein	Rotglut	300	400	1.3	28.5	7.1
5.	75 cm Bimsstein	»	5	600	120	26.8	4.5
6.	12 cm platinierter Quarz .	schwache Rotglut	27	200	7.4	5.1	2.55
7.	12 cm platinierter Quarz .	starke Rotglut	210	600	2.9	60.8	10.1
8.	12 cm platinierter Quarz .	»	20	125	6.3	44.4	35.5
9.	12 cm platinierter Quarz .	»	15	100	6.1	40.7	40.7
10.	20 cm Kupfer	»	150	225	1.5	16.8	7.4
11.	10 cm Kupfer	»	155	375	2.4	19.7	5.3
12.	10 cm Kupferoxyd . .	»	140	650	8.1	17.6	2.7

Wie diese Zahlen erkennen lassen, findet bei genügend hoher Temperatur die Kohlenoxyd-Bildung immer statt, wobei die Anwesenheit von Bimsstein, Kupfer oder Kupferoxyd keinen erheblichen Einfluß ausübt. Dagegen erweist sich platinierter Quarz als ein sehr wirksamer Katalysator. Von Einfluß ist, außer der Reaktionstemperatur, auch die Temperatur des vorgelegten Schwefelkohlenstoffs. Sie war beispielsweise bei Versuch 7: 16—18°; bei Nr. 8: 40—50°; bei Nr. 9: 50°. Dies erklärt sich durch den bei höherer Temperatur vergrößerten Gehalt des Gasgemisches an Schwefelkohlenstoff-Dampf. Durch Rücktitration der vorgelegten Jodlösung nach Beendigung des Versuches wurde festgestellt, daß sich kein Schwefeldioxyd gebildet hatte.

Bei den Versuchen, bei welchen die Röhre mit Kupferdrahtnetz beschickt war, erschien dieses nach Beendigung des Versuches durch Bildung von Schwefelkupfer geschwärzt. Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wieviel Schwefel an Kupfer gebunden worden war, haben wir die Drahtnetze vor und nach dem Versuch gewogen. So wurde beispielsweise bei dem Versuch Nr. 10 eine Gewichtszunahme von 0.2666 g ermittelt. Der Gleichung

$$CS_2 + CO_2 = 2CO + S_2$$

entsprechend, kommt auf 1 Atomgewicht = 32.07 g Schwefel, 1 Mol. = 28.00 g Kohlenoxyd. Wäre der ganze, an das Kupfer gebundene Schwefel dieser Reaktion zuzuschreiben, so würde die Gewichtszunahme des Drahtnetzes entsprechen $\frac{0.2666 \,.\, 28}{32.07}$ g CO, oder da 100 ccm Kohlenoxyd 0.1251 g wiegen, $\frac{0.2666 \,.\, 28 \,.\, 100}{32.07 \,.\, 0.1251} = 186.1$ ccm Kohlenoxyd von 0° und 760 mm. Nimmt man die Temperatur des Arbeitsraumes zu 20° an, so ergeben sich für diese Temperatur rund 200 ccm Kohlenoxyd; es wurden aber nur 16.8 ccm erhalten. Demnach rührte der größte Teil des durch das Kupfer gebundenen Schwefels nicht von der obigen Umsetzung her, sondern er beruhte auf eine Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs durch das Kupfer. In der Tat war eine Abscheidung von Kohle in der Röhre zu beobachten. Doch konnte die Bildung des Kohlenoxyds, wie bereits erwähnt, nicht auf Wechselwirkung von Kohle und Kohlendioxyd beruhen, weil sie sonst bei Abwesenheit des Kupfers ausgeblieben wäre. Vermutlich war die Temperatur für diese Umsetzung nicht hoch genug.

Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Im Jahre 1878 hat H. Köhler[1]) die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlendioxyd bei höherer Temperatur untersucht. Er leitete ein trocknes Gemisch ungefähr gleicher Volume der beiden Gase durch ein mit Porzellanstücken gefülltes, zu heller Rotglut erhitztes Glasrohr. Dabei wurden Schwefel und Wasser als kondensierbare Reaktionsprodukte nachgewiesen.

»Während der Einwirkung wurde eine Probe der entweichenden Gase, die zuvor durch alkalische Bleilösung geleitet wurden, aufgefangen. Sie brannte beim Entzünden mit bläulichem Licht, und das Verbrennungsprodukt roch schwach nach schwefliger Säure. Offenbar war das Gas nicht vollständig frei von Schwefelwasserstoff.« Hiernach

---

1) B. 11, 205 [1878].

hielt Verfasser das Auftreten von Kohlenoxyd für hinlänglich erwiesen und formulierte die Umsetzung wie folgt:

$$CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S.$$

Da aber Schwefelwasserstoff bei Glühhitze — wie Verfasser selbst anführt — mehr oder weniger weitgehend in Schwefel und Wasserstoff zerfällt; und da Verfasser über die Herkunft des von ihm benutzten Schwefelwasserstoffs keine Angaben macht, so konnte das untersuchte Gas auch ein mit etwas Schwefelwasserstoff gemengter Wasserstoff sein, was durch die angeführte Probe keineswegs ausgeschlossen wird. Außerdem haben wir ja festgestellt, daß schon bei Rotglut Kohlenoxyd und Wasserdampf sich teilweise zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzen. Daher haben wir denn auch beim Erhitzen von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, neben Kohlenoxyd und Schwefel, stets mehr oder weniger beträchtliche Mengen von freiem Wasserstoff erhalten.

Zur Ausführung unserer Versuche mußte der angewandte Schwefelwasserstoff frei von elementarem Wasserstoff sein, was bekanntlich von dem mittels Schwefeleisen hergestellten Gas nicht zutrifft. Wir bereiteten ihn durch Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in konzentrierte Schwefelnatrium-Lösung; ein etwaiger geringer Gehalt an Kohlensäure war für diese Versuche unschädlich.

Ungefähr gleiche Volume der beiden Gase wurden, zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit, durch eine mit wenig Wasser gefüllte Flasche geleitet, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und in die Verbrennungsröhre eingeführt. Nachdem der gebildete Schwefel sich in einer vorgelegten leeren Flasche abgesetzt hatte, wurden die entweichenden Gase über wäßriger Kalilauge aufgefangen und analysiert.

	Füllung des Rohres	Temperatur des Rohres	Angewandtes Gas	Kohlenoxyd ccm	Wasserstoff ccm
1	leer	schw. Rotglut	1400 ccm CO_2	0.2	0.3
2	»	Rotglut	700 » »	13.0	14.8
3	»	»	1300 » »	27.9	24.0
4	plat. Quarz	»	700 » »	57.8	34.2
5	leer	»	23.8 ccm $CO_2 + H_2S$	1.2	0.9

Während bei den Versuchen 1—4 das Gasgemenge dauernd langsam die Röhre durchströmte, wurde bei Versuch 5, nachdem die Röhre mit dem Gasgemisch gefüllt war, der Strom unterbrochen und darauf die Erhitzung eine Stunde lang fortgesetzt. 1—4 zeigen deutlich den Einfluß der Temperatur und die katalytische Beschleunigung durch den platinierten Quarz. Versuch 5 läßt erkennen, daß auch bei län-

gerem Verweilen des Gasgemenges in der erhitzten Röhre nur etwa 10 % der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Kohlenoxyd, Wasser- und Schwefel-Dampf.

Die Vermutung, daß die Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff umkehrbar sei,

$$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons CO + H_2O + S,$$

wurde zunächst durch einen qualitativen Versuch geprüft und bestätigt gefunden. Kohlenoxyd, mittels Ferrocyankalium und Schwefelsäure entwickelt, und durch Kalilauge von etwa beigemengtem Kohlendioxyd befreit, wurde mit Wasser- und Schwefeldämpfen gemischt durch ein glühendes Rohr geleitet, wobei die Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nachgewiesen wurde. Zur genaueren Untersuchung des Vorganges diente der in Figur 1 dargestellte Apparat.

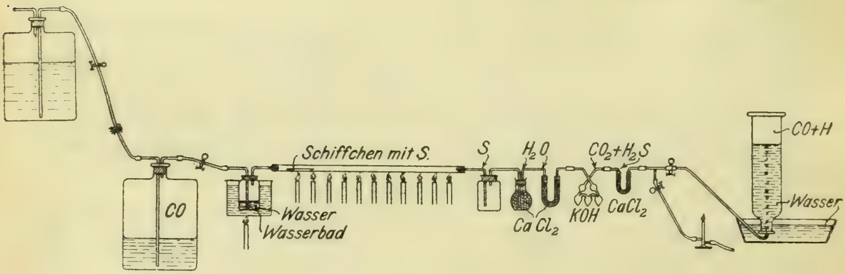


Fig. I.

In demselben wurde das Kohlenoxyd, mit Wasser- und Schwefeldampf beladen, durch die Verbrennungsröhre geleitet, darauf durchströmte es noch eine leere Flasche, einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenapparat und einen mit Chlorcalciumrohr verbundenen, mit diesem gewogenen Kaliapparat; schließlich wurde es über Wasser aufgefangen. Zwischen den Absorptionsapparaten und dem Ableitungsrohr war noch eine Vorrichtung angebracht, um zu Beginn des Versuches bis zur völligen Verdrängung der Luft das Kohlenoxyd aus dem erhitzten Apparat abzuleiten und durch Verbrennung unschädlich zu machen.

So wurde bei einem Versuch 1 l Kohlenoxyd im Laufe von drei Stunden durch die rotglühende Röhre getrieben, so daß in der Minute etwa 5.5 ccm den Apparat durchströmten. Das Gas wurde bei 70° mit Wasserdampf gesättigt. Am Schluß waren 730 ccm Gas aufgefangen, welches 3.3 % Wasserstoff enthielt; der Rest war unverändertes Kohlenoxyd. Der Kaliapparat hatte 0.9408 g an Gewicht zugenommen, infolge der Aufnahme von Kohlendioxyd und Schwefel-

wasserstoff. Nach der Feststellung des Gewichtes wurde die Kalilauge entleert, angesäuert und jodometrisch die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs bestimmt. Sie betrug 0.3825 g. Demnach Kohlensäure 0.9408—0.3825 = 0.5583 g.

Die 730 ccm aufgefangenes Gas enthielten, neben Kohlenoxyd, 3.3 Vol.-Proz. Wasserstoff oder 24.09 ccm von etwa 20°; auf 0° reduziert 23.33 ccm = 0.0021 g. Wie bereits erwähnt, konnte dieser Wasserstoff — jedenfalls der Hauptsache nach — nur durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf entstanden sein; es müssen sich die beiden folgenden Umsetzungen vollzogen haben:

$$\text{I. } CO + H_2O + S = CO_2 + H_2S,$$
$$\text{II. } CO + H_2O = CO_2 + H_2;$$

I. als Haupt-, II. als Nebenreaktion.

Die 0.0021 g Wasserstoff entsprechen nach Gleichung II

$$0.0021 \,.\, 44/2 = 0.0462 \text{ g } CO_2.$$

Demnach sind durch die Umsetzung I gebildet:

$$0.5583 - 0.0462 = 0.5121 \text{ g } CO_2.$$

Nach Gleichung I berechnet sich hieraus: 0.5121 . 34/44 = 0.3957 g H_2S; gef. 0.3825 g H_2S. Somit ergibt sich ein kleiner Fehlbetrag von 0.0132 g oder etwa 3 % der berechneten Schwefelwasserstoff-Menge. Ein Teil davon wurde wohl durch die kleine Menge Wasser zurückgehalten, die sich in der vorgelegten Flasche mit dem gebildeten Schwefel kondensiert hatte. Aber auch abgesehen hiervon erscheint die Übereinstimmung von Rechnung und Versuch wohl befriedigend.

Die gefundenen 0.5583 g Kohlendioxyd würden, da 100 ccm normal 0.1977 g wiegen, bei 0° ein Volumen von 0.5583 · 100/0.1977 = 282 ccm einnehmen oder bei 20° 302 ccm. Da 1 Vol. CO_2 aus 1 Vol. CO entsteht, so sind demnach von den angewandten 1000 ccm Kohlenoxyd 302, also etwas weniger als ⅓ umgesetzt worden. — Zugleich ergibt sich hieraus eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen der Gasmenge vor und nach dem Versuch. Von den aufgefangenen 730 ccm Gas sind 24 ccm Wasserstoff, 730—24 = 706 ccm Kohlenoxyd. Wären die 302 ccm Kohlendioxyd nicht absorbiert, sondern aufgefangen worden, so hätte man erhalten 706 ccm CO + 302 ccm CO_2 = 1008 ccm gegenüber den in den Apparat eingeführten 1000 ccm Kohlenoxyd.

Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf.

Zur Durchführung des Versuches diente der in Fig. II abgebildete Apparat. Kohlensäure wurde durch eine mit Schwefelkohlenstoff, darauf durch eine mit Wasser gefüllte, erwärmte Waschflasche ge-

leitet. Das Gemisch durchströmte dann die rotglühende Verbrennungsröhre, ferner eine leere und eine mit Bleilösung gefüllte Flasche, worauf das resultierende Gas in einem Azotometer über alkoholischer Kalilauge aufgefangen wurde. In der leeren Flasche schied sich reichlich Schwefel ab; die Bleilösung gab eine Fällung von Schwefelblei.

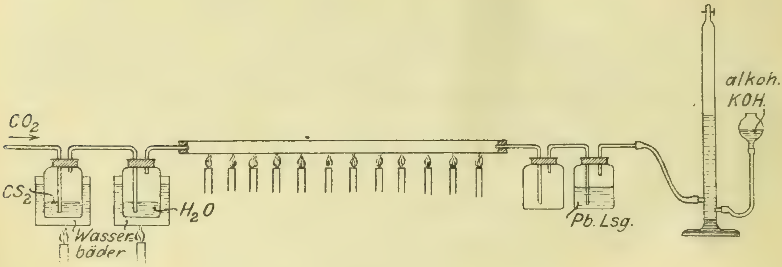


Fig. II.

Bei einem Versuch wurden 450 ccm Kohlendioxyd in 70 Minuten durch den Apparat getrieben. Der Schwefelkohlenstoff war auf 40°, das Wasser auf 80—85° erwärmt. Es wurden 24.2 ccm Kohlenoxyd erhalten = 5.4 Vol.-Proz. von dem angewandten Kohlendioxyd. Das in der mit Bleilösung gefüllten Flasche abgeschiedene Schwefelblei wurde in Bleisulfat übergeführt und dieses gewogen. Erhalten 1.1254 g $PbSO_4$ = 0.1266 g H_2S = 89.0 ccm H_2S von 20° oder 19.8 Vol.-Proz. des durchgeleiteten Kohlendioxyds.

Kohlenoxyd und Schwefeldampf.

200 ccm Kohlenoxyd wurden mit Schwefeldampf gemischt und im Laufe von 80 Minuten durch die glühende Röhre geleitet. Die Umsetzung

$$2\,CO + S_2 = CO_2 + CS_2$$

erfolgte dabei hinsichtlich des Kohlenoxyds ganz vollständig, da das entweichende Gas ohne Rückstand in alkoholischer Kalilauge löslich war[1]). Dieses bei einer umkehrbaren Reaktion unerwartete Ergebnis erklärt sich wohl aus dem Umstande, daß in dem Gasgemisch ein beträchtlicher Überschuß von Schwefeldampf enthalten war. Diese Vermutung wird durch den folgenden Versuch bestätigt.

Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff- und Schwefel-Dampf.

1150 ccm Kohlendioxyd wurden bei 16—18° mit Schwefelkohlenstoff-Dampf gesättigt und in 95 Minuten durch die mit Schwefel und

[1]) Ob dabei etwas Kohlenoxysulfid gebildet wurde, muß dahingestellt bleiben.

12 cm platiniertem Quarz beschickte, zu starker Rotglut erhitzte Glasröhre geleitet. Es wurden 29.9 ccm Kohlenoxyd erhalten, entsprechend 2.6 Vol.-Proz. des eingeführten Kohlendioxyds. Ohne Einführung von elementarem Schwefel wurden dagegen aus Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff unter entsprechenden Bedingungen über 10% des eingeleiteten Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd reduziert (vergl. Abschnitt CO_2 und CS_2, Versuch 7).

Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Die beiden Gase wurden in sehr beträchtlicher Menge durch die glühende Röhre geleitet, und in zwei Versuchen 1.2 bezw. 3.2 ccm Kohlenoxyd erhalten.

Kohlenoxyd und Wasserdampf.

Mit Wasserdampf gesättigtes Kohlenoxyd wurde durch die glühende Röhre geleitet, das Endgas aufgefangen, gemessen und der darin enthaltene Wasserstoff bestimmt. Bei leerer Röhre wurden so in 425 ccm Endgas 2.3 ccm Wasserstoff gefunden. Als die Röhre mit Platinquarz gefüllt war, enthielten 213 ccm Endgas 22.4 ccm Wasserstoff.

Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff.

Da es sich um den Nachweis der Umsetzung

$$CO + H_2S \longrightarrow COS + H_2 \longrightarrow CO + S + H_2$$

handelte, Wasserstoff aber auch bei der Umsetzung von CO_2 und H_2S entsteht (s. o.), so bedurften wir für diesen Versuch eines nicht nur von elementarem Wasserstoff, sondern auch bestimmt von Kohlendioxyd freien Schwefelwasserstoff-Gases. Zu seiner Herstellung wurde eine Lösung von Zinkacetat mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff gefällt und das so gewonnene Schwefelzink mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 : 3) zersetzt.

Als eine Mischung annähernd gleicher Volume dieses Gases und Kohlenoxyd durch die glühende Röhre geleitet wurde, erhielten wir 86.1 ccm Endgas, welche 4.8 ccm elementaren Wasserstoff enthielten. Bei einem zweiten Versuch war die Röhre mit platiniertem Quarz gefüllt; in 92.4 ccm Endgas wurden diesmal 8.0 ccm Wasserstoff ermittelt.

Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff, in der angegebenen Weise mittels Schwefelzink entwickelt, gab beim Durchleiten durch die rotglühende Röhre höchstens Spuren freien Wasserstoffs. Als die Röhre mit platiniertem

Quarz gefüllt war, wurden in einem Versuch 10.9 ccm, in einem zweiten 22.1 cm Wasserstoff erhalten. Dabei hatte sich Schwefel abgeschieden. Die Menge des angewandten Schwefelwasserstoffs war nicht gemessen worden; es ließ sich aber doch erkennen, daß der Zersetzungsgrad auch bei der Einwirkung des Katalysators nicht sehr hoch war.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

254. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Phthalein-Gruppe.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Die längst bekannte Tatsache, daß von den hydroxylierten und amidierten Triphenylmethanen nur diejenigen bei der Oxydation wirkliche Farbstoffe liefern, welche mindestens in zwei Benzolkernen je eine Hydroxyl- oder Aminogruppe in *para*-Stellung zum Methankohlenstoff enthalten, ist von Adolf Baeyer in seinen umfangreichen Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols scharf betont worden. Er wies darauf hin, daß Fuchson und Fuchsoniminiumchlorid,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C:\langle__\rangle:O, \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C:\langle__\rangle:NH_2Cl$$

nur orange gefärbt sind und nicht zu den eigentlichen Anilinfarbstoffen gerechnet werden können. Ihre Spektren haben nichts Charakteristisches, während z. B. Benzaurinnatrium und das Döbnersche Violett,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NaO.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C:\langle__\rangle:O, \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C:\langle__\rangle:NH_2Cl$$

einen schmalen, nach beiden Seiten scharf begrenzten Balken zwischen Gelb und Grün zeigen [1]).

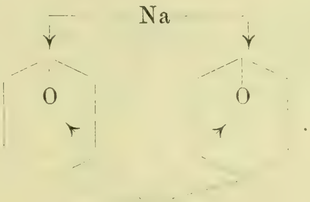
Dieser Sachverhalt wurde im allgemeinen so aufgefaßt, daß die chinoide Struktur des Moleküls allein nur eine verhältnismäßig schwache, meist gelbe Färbung bedingt — wie bei Anthrachinon, Acridin usw. — und daß erst durch Hinzutritt einer oder mehrerer auxochromer Amino- oder Hydroxylgruppen eine beträchtliche Vertiefung der Farbe herbeigeführt wird [2]).

Gegenüber dieser rein empirischen Zusammenfassung der Tatsachen hat Baeyer versucht, für die auffallende Erscheinung eine mechanische Erklärung zu geben [3]). Bekanntlich hat Hartley den

---

[1]) A. **354**, 152 [1907]. [2]) Vergl. F. Kehrmann, B. **41**, 2340 [1908].
[3]) a. a. O. 163.

Nachweis geführt, daß das Benzol eine starke Absorption im Ultraviolett zeigt und daran die Folgerung geknüpft, daß alle Benzolderivate im streng physikalischen Sinn gefärbt seien; die Rolle der Chromophore bestehe aber in einer Verlangsamung der in den Kohlenwasserstoffen schon vorhandenen Schwingungen, wodurch die Absorption aus dem ultravioletten in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird. Baeyer schließt sich dieser Auffassung an, erweitert sie aber dahin, »daß in dem gefärbten Molekül infolge seiner besonderen Struktur eine rhythmische Bewegung eintritt, welche Ätherschwingungen von einer ganz bestimmten Wellenlänge und somit ein charakteristisches Spektrum hervorruft«. — Diese rhythmische Bewegung würde zur Folge haben, daß von den zwei substituierten Benzolkernen abwechselnd der eine und der andere chinoid wird, wobei ein Natrium- oder ein Chlorion hin- und herpendeln, was »nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie nicht die geringsten Schwierigkeiten macht«. Diese Schwingungen sind aber nur möglich, wenn außer der chinoiden noch eine auxochrome Atomgruppe im Molekül vorhanden ist:



$C.C_6H_5$

Es schien uns denkbar, zwischen der ursprünglichen Hartleyschen und der von Baeyer modifizierten Annahme auf spektroskopischem Wege eine Entscheidung zu treffen oder wenigstens einen Beitrag hierfür zu gewinnen. Nach Hartley sollten Fuchsonimoniumchlorid und das Döbnersche Violett Spektren von gleichem Charakter zeigen, — nur sollte die charakteristische Absorption des letzteren im sichtbaren Teil des Spektrums liegen, die des ersteren im Ultraviolett. Nach Baeyers Auffassung dagegen müßten die Spektren nicht nur ihrer Lage, sondern ihrem ganzen Charakter nach verschieden sein.

Genau ebenso liegen die Verhältnisse bei den Alkalisalzen des Phenolphthaleins und des *p*-Oxydiphenylphthalids. Beide lassen sich chinoid formulieren:

$$\begin{matrix} COONa.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C:\langle\;\;\rangle:O, \qquad \begin{matrix} COONa.C_6H_4 \\ NaO.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C:\langle\;\;\rangle:O.$$

Beide Körper sind in freiem Zustand farblos; aber während sich Phenolphthalein in Alkali mit der bekannten tiefroten Farbe löst, ist die alkalische Lösung des *p*-Oxydiphenylphthalids rotgelb gefärbt.

Ähnlich wie das Oxydiphenylphthalid verhält sich das *p*-Oxyphenylphthalid. Sein Alkalisalz kann chinoid formuliert werden:

$$COONa.C_6H_4.CH:\langle\quad\rangle:O.$$

Aber eine intramolekulare Schwingung ist hier ebenso wenig möglich wie beim Oxydiphenylphthalid. Die farblose Verbindung löst sich in Alkali ohne Farbe.

Die Absorptionsspektren der Phthaleinsalze sind bisher nur im sichtbaren Bereich untersucht worden[1]). Wir haben die früheren Beobachtungen auf den ultravioletten Bezirk ausgedehnt und Oxyphenylphthalid und Oxydiphenylphthalid in den Kreis der Untersuchung hineingezogen. Hierzu benutzten wir einen großen Quarzspektrographen von Adam Hilger in London, welcher mittels einer Quarz-Quecksilber-Bogenlampe geeicht wurde. Als Lichtquelle diente eine Kohlenbogenlampe von besonderer Konstruktion, worüber Näheres weiter unten. — Die neutralen Alkalisalzlösungen der Phthaleine wurden in einen planparallelen Quarztrog gefüllt und dieser zwischen die Lichtquelle und den Spalt des Spektrographen gebracht. Die photographische Aufnahme der Spektren geschah mittels panchromatischer Platten. — Mit dieser Vorrichtung wurden die Absorptionsspektren für verschiedene Verdünnungsgrade aufgenommen und die Ergebnisse ebenso wie die früheren Beobachtungen graphisch dargestellt.

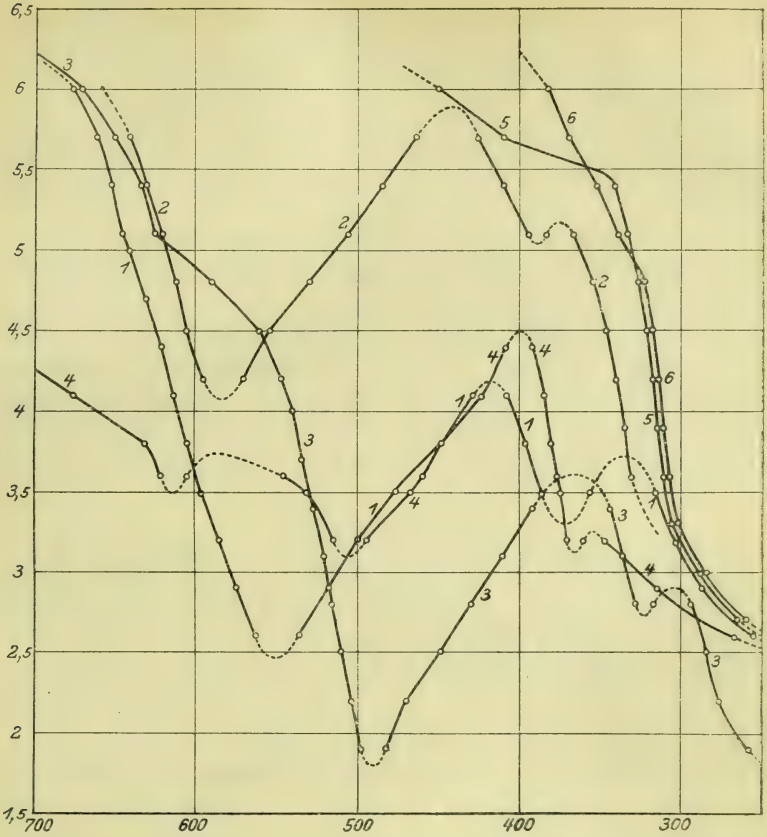
So wurden für Phenolphthalein, Tetrabrom-phenolphthalein, Fluorescein und Hydrochinonphthalein Kurven erhalten, welche im sichtbaren Spektrum wesentlich ebenso verlaufen wie die früheren. Sie setzen sich aber weit in das Ultraviolett fort und haben hier sämtlich noch 3 Wendepunkte.

Ganz anderer Art sind die Spektren des Oxyphenylphthalids und Oxydiphenylphthalids. Ersteres läßt im sichtbaren Teil gar keine Absorption erkennen, im Ultraviolett dagegen zeigt es eine abwärts gerichtete Kurve ohne jeden Wendepunkt. Die Kurve des Oxydiphenylphthalids verläuft größtenteils nahezu parallel und dicht neben der des vorigen; bei etwa 340 $\mu\mu$ macht sie aber eine ziemlich plötzliche Wendung ins Violett, entsprechend der rotgelben Farbe der konzentrierteren Lösungen.

Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid verhalten sich also spektrographisch wesentlich anders wie die eigentlichen Phthaleine, worin man wohl eine Stütze für die Auffassung Baeyers erblicken kann. Zugleich wird dadurch die Funktion der »auxochromen Gruppen« in

[1]) R. Meyer und K. Marx, B. **41**, 2446 [1908].

ein neues Licht gerückt. Sie würden nicht wie die Chromophore nur farbvertiefend oder bathochrom wirken, sondern der Verbindung einen ganz anderen optischen Charakter erteilen.



1 = Phenolphthalein. 2 = Tetrabrom-phenolphthalein.
3 = Fluorescein. 4 = Hydrochinonphthalein.
5 = Monooxydiphenylphthalid. 6 = Monooxyphenylphthalid.

Der Verlauf der Kurven schließt freilich eine andere Deutung einstweilen nicht aus. Man könnte sich denken, daß die Kurven des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids den Anfangsstücken der Phthaleinkurven im sichtbaren Spektrum entsprechen, also z. B. der Phenolphthalein-Kurve von 640—563 $\mu\mu$, und daß sie sich im Ultraviolett über 240 $\mu\mu$ hinaus fortsetzen. Hier aber wird die Absorption des Quarzes so stark, daß eine Beobachtung über diese Grenze hinaus nicht mehr möglich ist.

Schon aus diesem Grunde ist es nötig, die Untersuchung weiter auszudehnen. Es sollen zunächst die ähnlich konstituierten Triphenylmethan-Derivate, wie Fuchson, Fuchsonimoniumsalz usw. spektrographisch bearbeitet werden. Aber es lassen sich nicht alle Farbstoffe und Chromogene auf dasselbe Schema beziehen, so z. B. Anthrachinon und Alizarin usw. Wir hoffen daher, bald über weitere Ergebnisse berichten zu können.

Die große Verschiedenheit in der Farbe der chinoiden Äther und der Salze des Phenolphthaleins, auf welche wir schon früher hingewiesen haben[1]), ist offenbar auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie die hier besprochenen Verhältnisse.

Die Spektralkurve des Hydrochinonphthalein-natriums zeigt — wie schon das frühere Diagramm erkennen ließ — im sichtbaren Teil des Spektrums eine kleine Abweichung von denen der übrigen Phthaleinsalze in Gestalt eines Knicks zwischen 620—546 $\mu\mu$. Ob dies mit der besonderen Konstitution des Hydrochinonphthaleins zusammenhängt, welche dazu nötigt, seinen Alkalisalzen entweder eine metachinoide Konstitution zuzuschreiben, oder sie orthochinoid aufzufassen, unter Annahme vierwertigen Pyronsauerstoffs, mag dahingestellt bleiben.

Experimentelles.

Als Lichtquelle für die spektrographischen Aufnahmen diente, wie bereits erwähnt, eine Bogenlampe. Die negative Kohle war auf einem Brett vertikal befestigt; die positive horizontal auf einem Schlitten. Da der Flammenbogen so nach oben schlug und oft abriß, so wurde zu beiden Seiten des Bogens durch magnetische Spulen ein magnetisches Feld erzeugt, wodurch der Bogen nach unten gedrückt wurde und dann konstant blieb. Die eigentliche Lichtquelle war nun nicht der Flammenbogen, sondern der weißglühende Punkt der positiven Kohle[2]). Dieser lieferte ein kontinuierliches Spektrum bis zur Wellenlänge 220 $\mu\mu$. Zur Aufnahme der Lösungen diente ein planparalleler Quarztrog von 10 mm Schichtendicke. Die Lichtquelle wurde in einem Abstand von 12 cm von dem Spalt aufgestellt. Für die zur Orientierung gemachten Aufnahmen des Kohlenspektrums wurde der Spalt vor der strahlenden Wärme durch den mit Wasser gefüllten Quarztrog geschützt. Die Belichtungsdauer wurde der Konzentration, bezw. dem Absorptionsvermögen der Lösung angepaßt; sie schwankte zwischen 5—20 Sekunden. Zur Orientierung wurde oben und unten auf jeder Platte das Spektrum der Quecksilber-Bogenlampe

[1]) B. **41**, 2452 [1908]; **42**, 2831 [1909].

[2]) Versuche mit einem Eisen-Lichtbogen fielen unbefriedigend aus.

aufgenommen. Die Wellenlängen desselben wurden Kaisers Handbuch der Spektroskopie entnommen.

Bei Phenolphthalein, Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid wurden die Aufnahmen zunächst mit einer $^1/_{10}$-*n*. Lösung begonnen, welche dann nach wachsenden Potenzen von 2 verdünnt wurde; also 1 : 10 (= $^1/_{10}$-*n*); 1 : 20; 1 : 40 usw. Bei Tetrabrom-phenolphthalein mußte man konzentriertere Lösungen verwenden, beginnend mit 1:2. Die Hydrochinonphthaleinlösungen 1 : 10 und 1 : 20 ließen noch kein Licht durchgehen, so daß ein Spektrum erst bei der Verdünnung 1:40 aufgenommen werden konnte; beim Fluorescein begann die Aufnahme mit der Verdünnung 1 : 100.

Im Laufe der Arbeit ergab sich aber die Notwendigkeit, bei einigen der untersuchten Körper die Beobachtungen auf noch größere Konzentrationen auszudehnen. Hierzu veranlaßten uns besonders die am Oxydiphenylphthalid gemachten Erfahrungen. Bei diesem begannen die Aufnahmen mit der Verdünnung 1 : 1 und schritten dann regelmäßig fort auf 1 : 2, 1 : 4 usw. bis 1 : 2048; ebenso beim Oxyphenylphthalid. Beim Fluorescein wurde die erste Beobachtungsreihe durch eine weitere ergänzt, beginnend mit einer 2-*n*. Lösung 2 : 1; dann weiter 1 : 1; 1 : 2 usw. bis 1 : 64; beim Phenolphthalein von 1:1 bis 1 : 16.

Für die Konstruktion der Kurven wurden ebenso wie früher, statt der Verdünnungen, die Konzentrationen zugrunde gelegt, multipliziert mit 10^6; für $^1/_1$-*n*. also 1 000 000 usw. Als Ordinaten wurden die Logarithmen der mit 10^6 multiplizierten Konzentrationen eingetragen; als Abszissen die Grenzen der Absorptionsstreifen in Wellenlängen $\mu\mu$.

Phenolphthalein.

Verdünnung	Konzentration $\times 10^6$	Log.	Absorption $\mu\mu$
1 : 1	1 000 000	6.0	...675
1 : 2	500 000	5.7	...660
1 : 4	250 000	5.4	...652
1 : 8	125 000	5.1	...645
1 : 10	100 000	5.0	...640
1 : 16	62 500	4.8	...635
1 : 20	50 000	4.7	...630
1 : 40	25 000	4.4	...620
1 : 80	12 500	4.1	...612 — 428 ...407
1 : 160	6 250	3.8	...604 — 449 ...396
1 : 320	3 125	3.5	...595 — 476 ...386 — 356 ... 315 —
1 : 640	1 562	3.2	...585 — 500 .... 302 —
1 : 1280	781	2.9	...575 — 518 .... 287 —
1 : 2560	391	2.6	...563 — 536 .... 255 —

In der vorstehenden Tabelle bedeuten die ausgezogenen Linien die Absorptionsstreifen; die punktierten die Bezirke des durchgelassenen Lichtes.

Wie diesen Zahlen zu entnehmen, lassen die konzentrierteren Lösungen des Phenolphthaleins 1 : 1 bis 1 : 40 nur etwas rotes Licht durch; sie geben einen einseitig begrenzten Absorptionsstreifen, der sich bis über die Grenzen der Beobachtung ins Ultraviolett hinein erstreckt. Bei größerer Verdünnung 1 : 80 wird auch etwas violettes Licht hindurchgelassen, von 428—407 $\mu\mu$, und neben dem ersten, jetzt zweiseitig begrenzten Absorptionsstreifen tritt ein zweiter, einseitiger im Ultraviolett auf. Bei der Verdünnung 1 : 320 wird auch dieser zweite Streifen zweiseitig begrenzt, von 386 – 356 $\mu\mu$, und es zeigt sich dann ein dritter, einseitiger Streifen von 315 $\mu\mu$ ab. Schreitet aber die Verdünnung noch weiter vor, so verschwindet das zweite Band wieder.

Tetrabrom-phenolphthalein.

Verdünnung	Konzentration $\times 10^6$	Log.	Absorption $\mu\mu$
1 : 2	500 000	5.7	... 640 — 464 ... 426 ————
1 : 4	250 000	5.4	... 630 — 485 ... 410 ————
1 : 8	125 000	5.1	... 620 — 507 ... 395 — 384 ... 367 —
1 : 16	62 500	4.8	... 612 — 530 .... 354 —
1 : 32	31 250	4.5	... 605 — 555 .... 346 —
1 : 64	15 625	4.2	... 595 — 570 .... 340 —
1 : 128	7 812	3.9	.... 335 —
1 : 256	3 906	3.6	.... 330 —

Der Charakter dieses Spektrums ist dem des Phenolphthaleins durchaus ähnlich; aber schon die $^1/_2$-n. Lösung zeigt den ersten Absorptionsstreifen zweiseitig begrenzt, und auch schon den zweiten, noch einseitig begrenzten Streifen. Von 1:128 ab ist nur noch einseitige Absorption im Ultraviolett nachweisbar.

Das Spektrum des **Fluoresceins** ist wieder dem des Phenolphthaleins ganz analog:

Fluorescein.

Verdünnung	Konzentration $\times 10^6$	Log.	Absorption $\mu\mu$
2 : 1	2 000 000	6.3	... 710 —
1 : 1	1 000 000	6.0	... 670 ————
1 : 2	500 000	5.7	... 650 —
1 : 4	250 000	5.4	... 632 ————
1 : 8	125 000	5.1	... 625 ————
1 : 16	62 500	4.8	... 590 ————
1 : 32	31 250	4.5	... 560 ————
1 : 64	15 625	4.2	... 547 ————
1 : 100	10 000	4.0	... 540 —
1 : 200	5 000	3.7	... 534 ————
1 : 400	2 500	3.4	... 527 — 392 ... 344 ————
1 : 800	1 250	3.1	... 520 — 410 ... 336 ————
1 : 1 600	625	2.8	... 516 — 430 ... 328 — 317 ... 293 —
1 : 3 200	312	2.5	... 510 — 448 .... 284 —
1 : 6 400	156	2.2	... 504 — 470 .... 277 —
1 : 12 800	78	1.9	... 498 — 482 .... 259 —

Hydrochinonphthalein.

Verdünnung	Konzentration × 10^6	Log.	Absorption $\mu\mu$
1 : 40	25 000	4.4	... 720 ——— 408 ... 392 ———
1 : 80	12 500	4.1	... 675 ——— 423 ... 385 ———
1 : 160	6 250	3.8	... 630 ——— 448 ... 380 ———
1 : 240	4 167	3.6	... 620 — 605 ... 546 — 460 ... 377 ———
1 : 320	3 125	3.5	.... 531 — 467 ... 375 ———
1 : 640	1 562	3.2	.... 515 — 495 ... 370 — 360 ... 347 —
1 : 960	1 042	3.0	.... 325 —
1 : 1280	781	2.9	.... 315 —
1 : 2560	391	2.6	.... 267 —

Wie schon oben bemerkt, weist das Spektrum des Hydrochinonphthalein-Natriums eine kleine Abweichung von den übrigen auf. Um sie näher zu charakterisieren, haben wir zwischen den Verdünnungen 1 : 160 und 1 : 320 noch die Lösung 1 : 240 eingeschaltet. Bis 1 : 160 entspricht das Spektrum ungefähr den vorstehend beschriebenen; bei 1 : 240 aber tritt der erwähnte Knick ein. Das Spektrum beginnt bei dieser Verdünnung mit einem schwachen zweiseitig begrenzten Absorptionsstreifen von 620—605 $\mu\mu$; dann geht bis 546 $\mu\mu$ etwas Licht durch, und von 546—460 $\mu\mu$ folgt dann der Hauptstreifen; dann geht wieder Licht durch bis 377 $\mu\mu$, und von hier an wird nichts mehr durchgelassen. Bei der Verdünnung 1 : 320 wird das Spektrum wieder normal; der Hauptstreifen liegt aber infolge des Knicks jetzt bei 531—467 $\mu\mu$; dann folgt bei 375 $\mu\mu$ der einseitige Streifen.

Bei 1 : 640 wird auch der zweite Streifen zweiseitig begrenzt, von 370—360 $\mu\mu$, und von 347 $\mu\mu$ beginnt dann wieder die einseitige Absorption. Bei der Verdünnung 1 : 1280 und 1 : 2560 blieb nur noch der einseitige Absorptionsstreifen übrig. Um das Verschwinden der zweiseitigen Absorption noch besser zu verfolgen, haben wir schließlich noch eine Lösung 1 : 960 eingeschaltet, welche aber auch schon einseitige Absorption erkennen ließ.

Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid.

Verdünnung	Konzentration × 10^6	Log.	Absorption $\mu\mu$ Oxyphenylphthalid	Absorption $\mu\mu$ Oxydiphenylphthalid
1 : 1	1 000 000	6.0	.... 382 ———	.... 450 ———
1 : 2	500 000	5.7	.... 370 ———	.... 410 ———
1 : 4	250 000	5.4	.... 352 ———	.... 341 ———
1 : 8	125 000	5.1	.... 339 ———	.... 334 ———
1 : 16	62 500	4.8	.... 324 ———	.... 326 ———
1 : 32	31 250	4.5	.... 318 ———	.... 321 ———
1 : 64	15 625	4.2	.... 314 ———	.... 317 ———
1 : 128	7 812	3.9	.... 311 ———	.... 314 ———
1 : 256	3 906	3.6	.... 307 ———	.... 311 ———
1 : 512	1 953	3.3	.... 302 ———	.... 305 ———
1 : 1024	976	3.0	.... 285 ———	.... 287 ———
1 : 2048	488	2.7	.... 260 ———	.... 267 ———

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung haben wir auch einige, bisher unbekannte Derivate des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids dargestellt.

Oxyphenylphthalid.

Benzoat, $\underset{\dot{C}O-\dot{O}}{C_6H_4.CH.C_6H_4.O.C_7H_5O}$. Dargestellt nach Schotten-Baumann; krystallisiert aus Eisessig in farblosen, rechtwinkligen Tafeln. Schmp. 188°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe; wird von Natronlauge schon in der Kälte leicht verseift, was bei der Darstellung zu beachten ist.

0.1620 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.0655 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 0 4896 g CO_2, 0.0683 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_4$.	Ber. C	76.34,	H 4.27.
	Gef. »	75.96, 76.74,	» 4.52, 4.39.

Äthyläther, $\underset{\dot{C}O-\dot{O}}{C_6H_4.CH.C_6H_4.O.C_2H_5}$. 4 g Oxyphenylphthalid, 6 g Jodäthyl und 1 g Kalium in 30 ccm Alkohol gelöst und 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, usw. In den üblichen Lösungsmitteln, außer Wasser leicht löslich. Aus Alkohol oder Eisessig schießt der Äther auf Zusatz von etwas Wasser in rhombischen Tafeln an. Schmp. 116°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0.1677 g Sbst.: 0.4636 g CO_2, 0.0877 g H_2O. — 0.1741 g Sbst.: 0.4806 g CO_2, 0.0910 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$.	Ber. C	75.17,	H 5.55.
	Gef. »	75.39, 75.28,	» 5.85, 5.85.

Benzyläther, $\underset{\dot{C}O-\dot{O}}{C_6H_4.CH.C_6H_4.O.C_7H_7}$. 4 g Oxyphenylphthalid, 3 g Ätznatron, 10 g Benzylchlorid in 30 ccm Alkohol gelöst und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt usw. Der Äther wurde aus Eisessig in prismatischen Nadeln erhalten. Schmp. 180°. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

0.1776 g Sbst.: 0.5228 g CO_2, 0.0840 g H_2O. — 0.1774 g Sbst.: 0.5184 g CO_2, 0.0849 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_3$.	Ber. C	79.71,	H 5.11.
	Gef. »	80.28, 79.70,	» 5.29, 5.35.

Anilid, $\underset{\dot{C}O-\dot{N}.C_6H_5}{C_6H_4.CH.C_6H_4.OH}$. 5 g Oxyphenylphthalid, 20 g Anilin und 10 g salzsaures Anilin wurden etwa 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das rohe Anilid wurde zuerst in viel Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, dann heiß in Eisessig gelöst, mit kaltem Wasser versetzt bis zur beginnenden Trübung und aufgekocht. Beim Erkalten schied sich dann das Anilid in farblosen Nadeln ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit ganz schwach gelber Farbe, in konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich. In Alkali

löst es sich farblos, aber nur langsam. Bei 250° fängt es an sich zu bräunen und schmilzt bei 267°.

0.1761 g Sbst: 0.5133 g CO_2, 0.0842 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 761.2 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.70, H 5.02, N 4.65.
Gef. » 79.50, » 5.35, » 4.43.

Oxydiphenylphthalid.

Benzoat, $\underset{CO-O}{\overset{C_6H_4 . C(C_6H_5) . C_6H_4 . O . C_7H_5O}{\cdot \quad \cdot}}$, dargestellt, wie das des Oxyphenylphthalids. Krystallisiert aus Eisessig in dreiseitigen Prismen. Schmp. 139°. In konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich.

0.1844 g Sbst.: 0.5400 g CO_2, 0.0798 g H_2O. — 0.1812 g Sbst.: 0.5305 g CO_2, 0.0780 g H_2O.

$C_{27}H_{18}O_4$. Ber. C 79.78, H 4.46.
Gef. » 79.87, 79.85, » 4.84, 4.81.

Äthyläther, $\underset{CO-O}{\overset{C_6H_4 . C(C_6H_5) . C_6H_4 . O . C_2H_5}{\cdot \quad \cdot}}$, wurde dargestellt wie der des Oxyphenylphthalids. Er wurde zunächst ölig erhalten und war sehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Dies gelang am besten, indem man ihn heiß in Ligroin löste, der heißen Lösung soviel Ligroin zusetzte, daß er noch in der Kälte gelöst blieb, und nun die Lösung allmählich verdunsten ließ. Nach einigen Tagen wurden so schöne, quadratische Tafeln erhalten. Schmp. 88°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben.

0.1817 g Sbst.: 0.5330 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 0.5193 g CO_2, 0.0886 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 79.97, H 5.49.
Gef. » 80.01, 79.75, » 5.96, 5.58.

Methyläther, $\underset{CO-O}{\overset{C_6H_4 . C(C_6H_5) . C_6H_4 . O . CH_3}{\cdot \quad \cdot}}$. 5 g Oxydiphenylphthalid in 15 ccm *n*-Kalilauge gelöst und allmählich 5 g Methylsulfat (das Doppelte der Theorie) zugegeben. Nach halbstündigem Schütteln schied sich der Äther als Öl aus, das auch in der Kälte nicht fest wurde. Bei der Wasserdampf-Destillation blieb er aber als feste, weiße Masse zurück. Auch dieser Äther konnte nur schwer krystallisiert werden. Die ersten Krystalle schossen nach längerem Stehen aus der mit etwas Ligroin versetzten ätherischen Lösung an. Darauf wurde er aus Eisessig in rechteckigen Prismen erhalten. Schmp. 86°. In konzentrierter Schwefelsäure rotgelbe Lösung.

0.1778 g Sbst.: 0.5179 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.1715 g Sbst.: 0.4998 g CO_2, 0.0792 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.71, H 5.10.
Gef. » 79.44, 79.49, » 5.27, 5.16.

Benzyläther, $\begin{array}{l}C_6H_4.C(C_6H_5).C_6H_4.O.C_7H_7\\ \dot{C}O-\dot{O}\end{array}$. 5 g Oxydiphenylphthalid, 10 g Benzylchlorid, 4 g Ätznatron in 35 ccm Alkohol gelöst und 3 Stunden auf kochendem Wasserbad erhitzt. Auch dieser Äther wollte zuerst nicht krystallisieren; erst nach längerem Stehen der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus. Aus Eisessig in rechtwinkligen Prismen. Schmp. 109°. In konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich.

0.1932 g Sbst.: 0.5830 g CO_2, 0.0902 g H_2O.

$C_{27}H_{20}O_3$. Ber. C 82.62, H 5.12.

Gef. » 82.30, » 5.22.

Anilid, $\begin{array}{l}C_6H_4.C(C_6H_5).C_6H_4.OH\\ \dot{C}O-\dot{N}.C_6H_5\end{array}$, dargestellt wie das Anilid des Oxyphenylphthalids. Krystallisiert aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln. Schmp. 276°. In Alkali langsam löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löslich mit intensiv gelber Farbe.

0.1939 g Sbst.: 0.5869 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 5.73 ccm N (20°, 761.4 mm).

$C_{26}H_{19}O_2N$. Ber. C 82.72, H 5.07, N 3.72.

Gef. » 82.55, » 5.46, » 3.48.

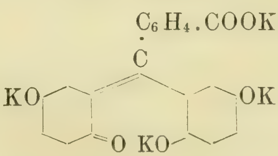
Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

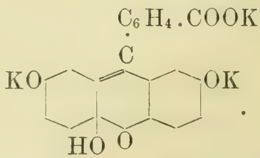
---

255. Richard Meyer und Ferd. Posner: Die Zusammensetzung der Phthaleinsalze.

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols hat Adolf Baeyer[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß die violetten Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins unter Sprengung des Pyronringes entstehen; er erteilt ihnen infolgedessen die Formel I. F. Kehrmann[2]) hält dagegen die Chinolformel II für wahrscheinlicher.

I. 

II. 

Nach I wäre das Hydrochinonphthalein in den violetten Alkalisalzen 4-basisch, nach II wäre es 3-basisch.

---

[1]) A. **372**, 133 [1910]. [2]) ib. 337.

Beide Auffassungen stehen im Widerspruch mit der im hiesigen Laboratorium festgestellten Tatsache, daß die roten Phenolphthalein- und die violetten Hydrochinonphthaleinsalze je 2 Atome Alkalimetall enthalten[1]), entsprechend den Formeln

$$COONa.C_6H_4.C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4.ONa \\ \diagdown C_6H_4:O \end{array} \quad \text{und} \quad COONa.C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C_6H_3.ONa \\ \diagdown C_6H_3:O \end{array}\!\!\!>O \quad .$$

Wir haben deshalb die früheren Versuche wiederholt und sind wieder zu dem gleichen Ergebnis gelangt. Es zeigte sich aber bei dieser Gelegenheit, daß die Erzielung genauer und einwandfreier Resultate von der sorgfältigsten Einhaltung gewisser Bedingungen abhängt, welche wir deshalb in Kürze anführen möchten.

Wie früher, so wurden die neutralen Alkalisalzlösungen hergestellt, indem man eine gemessene Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt mit überschüssigem Phthalein mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen ließ, darauf das Ungelöste abfiltrierte und auswusch. Von dem Filtrat wurde dann ein aliquoter Teil mit Säure versetzt, das ausgefällte Phthalein auf einem tarierten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Dabei mußte Folgendes beachtet werden.

1. Die zu verwendende Natronlauge muß frei von Natriumcarbonat sein. Wir stellten sie mittels metallischen Natriums her[2]).

2. Das von dem Alkali nicht gelöste Phthalein muß möglichst schnell abgesaugt werden, am besten mittels eines Gooch-Tiegels, damit Ausscheidung von gelöstem Phthalein durch die Kohlensäure der Luft während der Filtration vermieden wird.

3. Bei der Fällung des Phthaleins muß jeder Überschuß von Säure vermieden werden.

4. Das ausgefällte Phthalein ließ man vor der Filtration über Nacht mit der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, stehen, um es krystallinisch werden zu lassen.

5. Die Löslichkeit der Phthaleine ist nicht zu vernachlässigen[3]). Deshalb wurde das Filtrat von dem ausgefällten Phthalein in einer Platinschale konzentriert, das abgeschiedene Phthalein abfiltriert, mit wenig Wasser an der Pumpe ausgewaschen und besonders gewogen.

Phenolphthalein.

Verwendet wurden 10 ccm einer Natronlauge, welche 15.4 ccm $^1/_1$-*n*. Lauge entsprechen. Filtrat und Waschwasser vom ungelösten Phthalein wurden vereinigt und von der gesamten Flüssigkeit $^1/_5$ zur Ausfällung benutzt. Gewicht

---

[1]) R. Meyer und O. Spengler, B. **38**, 1326 [1905].

[2]) Vergl. F. W. Küster, Z. a. Ch. **41**, 474 [1904].

[3]) Wurde kürzlich auch von V. Zotier betont, Bl. [4], **7**, 993 [1910].

des ausgefällten Phthaleins: 0.4852 g; durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten: 0.0009 g, zusammen 0.4861 g. — Berechnet man das auf $^{10}/_5 = 2$ ccm $^1/_1$-*n*. Natronlauge, so erhält man 0.4863 × 10/15.4 = 0.316 g Phenolphthalein.

$C_{20}H_{12}O_4Na_2$. Ber. 0.318 g Phenolphthalein.

Hydrochinonphthalein.

Ausführung der Analyse genau wie bei Phenolphthalein.

1. Gewicht des erhaltenen Phthaleins: 0.5031 g + 0.0047 g = 0.5078 g; auf $^{10}/_5$ ccm $^1/_1$-*n*. Natronlauge berechnet: 0.329 g Phthalein.

2. Verwandt 10.1 ccm Natronlauge. Gewicht des Phthaleins: 0.5130 g + 0.0024 g = 0.5154 g; berechnet auf $^{10}/_5$ ccm $^1/_1$-*n*. Lauge: 0.331 g.

Das zweibasische Salz hat die Formel $C_{20}H_{10}O_5Na_2$; das dreibasische (Kehrmann): $C_{20}H_{11}O_6Na_3$; das vierbasische (Baeyer): $C_{20}H_{10}O_6Na_4$.

$C_{20}H_{10}O_6Na_4$. Ber. 0.166.
$C_{20}H_{11}O_6Na_3$. » 0.221.
$C_{20}H_{10}O_5Na_2$. » 0.332. Gef. 0.329, 0.331.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4Me_2$ für die roten Alkalisalze des Phenolphthaleins ist vor einiger Zeit noch durch die Analyse des festen Natrium- und Kaliumsalzes[2]) und kürzlich auf indirektem Wege[3]) bestätigt worden. Das Natriumsalz ist sehr beständig, es hat sich seit mehreren Jahren anscheinend unverändert gehalten. — Kürzlich haben P. A. Kober und J. Th. Marshall[4]) das dreibasische, farblose Carbinolsalz, $C_{12}H_{12}O_4K_3.OH + 5\,H_2O$, krystallinisch erhalten und analysiert, und dadurch die in dem D. R.-P. 223968 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.[5]) gemachten Angaben bestätigt.

Phenolphthalein-calcium.

Eine Anzahl von Versuchen haben wir angestellt, um normale Salze des Phenolphthaleins in krystallinischer Form zu erhalten; sie führten nur bei dem Calciumsalz zu einem befriedigenden Ergebnis.

Staubförmiges Calciumhydroxyd wurde mit Wasser zu einer Milch angeschlämmt, überschüssiges Phenolphthalein dazu gerührt und etwa $^1/_4$ Stunde lang bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen; darauf das Ungelöste abfiltriert. Beim Kochen des intensiv rot gefärbten Filtrats schied sich das in der Hitze schwer lösliche Calciumsalz krystallinisch ab. Es wurde nochmals in kaltem Wasser gelöst, filtriert und — damit Kohlensäure-Anziehung möglichst vermieden blieb — schnell aufgekocht und abgesaugt. So erhielten wir das Salz in flachen Prismen von rotbrauner Farbe mit grünem Metallglanz. Wird es gepulvert, so ist die Farbe ein reines dunkles Rot. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser leicht, in heißem schwer löslich, in Alkohol nahezu unlöslich.

---

[2]) R. Meyer und K. Marx, B. **41**, 246 [1908].
[3]) P. A. Kober und J. Th. Marshall, Am. Soc. **33**, 59 [1911].
[4]) a. a. O. [5]) Vom 20. Febr. 1909.

Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz vor dem Gebläse geglüht; das zurückbleibende CaO war rein weiß.

0.2448 g Sbst.: 0.0395 g CaO. — 0.0813 g Sbst.: 0.0132 g CaO.

$C_{20}H_{12}O_4Ca$. Ber. Ca 11.2. Gef. Ca 11.5, 11.6.

Lufttrocken enthält das Salz $2^1/_2$ Mol. Wasser. Die Wasser-Bestimmung ließ sich aber nicht scharf durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen ausführen, weil das entwässerte Salz überaus hygroskopisch ist. Deshalb wurde die lufttrocken gewogene Substanz in einer Röhre erwärmt, die sich in einem auf 130° erhitzten Luftbad befand, während ein Strom trockner und vorgewärmter Luft hindurchgeleitet wurde. In einem vorgelegten, mit Bimsstein und Schwefelsäure beschickten U-Rohr wurde dann das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen.

0.2412 g Sbst.: 0.0272 g H_2O. — 0.2410 g Sbst.: 0.0273 g H_2O. — 0.3646 g Sbst.: 0.0516 g CaO.

$C_{20}H_{12}O_4Ca + 2^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 11.2, Ca 10.0.
Gef. » 11.3, 11.3, » 10.1.

Das wasserfreie Salz ist metallisch grün; an der Luft nimmt es den ursprünglichen Wassergehalt in kurzer Zeit vollständig wieder auf, wie die Gewichtszunahme bewies. Dabei schlägt die Farbe in rot um.

In einem Zusatze zu dem oben angeführten Patent haben die Elberfelder Farbenfabriken[1]) ein krystallisiertes Calciumsalz des Phenolphthaleins beschrieben, das nach Darstellung und Calciumgehalt — abgesehen vom Wassergehalt — mit dem unserigen identisch sein könnte, während die angegebenen Eigenschaften durchaus abweichend sind. Die hellrosa Farbe dieses Salzes ist mit der angegebenen Zusammensetzung schwer vereinbar.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

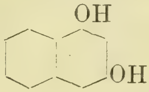
---

[1]) D. R.-P. 223969 vom 23. Febr. 1909.

256. Richard Meyer und Kurt Wolfsleben: Zur Kenntnis des Naphthoresorcins und des 1.3-Amino-naphthols [1]).

(Eingegangen am 30. Mai 1911.)

Wie früher erwähnt [2]), sind im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt worden, durch Oxydation von Naphthoresorcin oder 1.3-Aminonaphthol oder von Substitutionsprodukten derselben zu einem *m*-Chinon der Naphthalinreihe zu gelangen. Diese Versuche führten nicht zum Ziele; aber sie gaben Veranlassung, eine Anzahl von Derivaten der genannten Körper darzustellen, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll [3]).

Naphthoresorcin,  .

Durch Einwirkung von Brom auf Naphthoresorcin in Eisessiglösung wurden zwei Bromderivate erhalten: ein Di- und ein Tribromnaphthoresorcin.

Dibrom-naphthoresorcin, $C_{10}H_4Br_2(OH)_2$.

Zu einer stark abgekühlten Eisessiglösung von 1 g Naphthoresorcin ließ man aus einer Bürette die berechnete Menge Brom, 2 g, ganz langsam unter stetigem Umschütteln und Eiskühlung zutropfen. Es entwichen Ströme von Bromwasserstoff; nach einigem Stehen in der Kälte schieden sich farblose Krystalle aus, welche abgesaugt wurden. Eine weitere Menge des Bromproduktes wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden. — Reinigung durch Auflösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Wasser. Die Substanz ist feucht gegen Luft empfindlich und färbt sich leicht braun; sie muß deshalb schnell im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Feine, zuweilen auch breite Nadeln. Schmp. 128—129°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, in Wasser schwer. Alkali löst sofort, Säure fällt wieder aus.

0.1356 g Sbst.: 0.1886 g CO_2, 0.0296 g H_2O. — 0.1564 g Sbst.: 0.2190 g CO_2, 0.0285 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 0.1431 g AgBr. — 0.1159 g Sbst.: 0.1372 g AgBr.

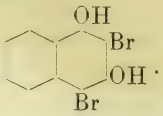
$C_{10}H_4Br_2(OH)_2$.	Ber.	C 37.7,	H 1.9,	Br 50.3.
	Gef.	» 37.9, 38.0,	» 2.3, 1.9,	» 50.2, 50.2.

---

[1]) Dissertation, Braunschweig 1909. [2]) B. 41, 2438 [1908].

[3]) Das bei den Versuchen benutzte Naphthoresorcin und 1.3-Aminonaphthol war uns von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld freundlichst zur Verfügung gestellt.

Die Stellung der eingetretenen Bromatome findet wohl ziemlich sicher ihren Ausdruck in der Formel



Acetat, $C_{10}H_4Br_2(O.C_2H_3O)_2$. Das vollkommen reine Dibromnaphthoresorcin wurde kalt in wenig Eisessig gelöst, darauf ein Überschuß von Essigsäureanhydrid und einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigem Stehen schieden sich farblose Krystalle ab, welche aus Holzgeist umkrystallisiert wurden. Schmp. 125°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1080 g Sbst.: 0.1652 g CO_2, 0.0258 g H_2O. — 0.1171 g Sbst.: 0.1798 g CO_2, 0.0288 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 0.1123 g AgBr. — 0.1030 g Sbst.: 0.0965 g AgBr.

$C_{10}H_4Br_2(O.C_2H_3O)_2$. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.
Gef. » 41.7, 41.8, » 2.6, 2.7, » 39.6, 39.9.

Die Darstellung eines Benzoates nach Schotten-Baumann gelang nicht wegen der Alkali-Empfindlichkeit des Dibromnaphthoresorcins; auch beim Erhitzen mit Benzoylchlorid trat Zersetzung ein.

Tribrom-naphthoresorcin, $C_{10}H_3Br_3(OH)_2$.

In der Absicht, ein dem Pentabromresorcin entsprechendes Tetrabromnaphthoresorcin, $C_{10}H_4O_2Br_4$, zu erhalten, ließ man in eine abgekühlte Eisessiglösung von 5 g Naphthoresorcin die für 8 Atome berechnete Menge Brom (20 g) langsam zufließen. Nach einiger Zeit schied sich ein Körper ab, der nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Eisessig ein graues Pulver darstellte. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde er in silberglänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 186° unter Zersetzung und heftiger Gasentwicklung; in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme löslich.

0.1370 g Sbst.: 0.1522 g CO_2, 0.0191 g H_2O. — 0.1345 g Sbst.: 0.1904 g AgBr. — 0.1390 g Sbst.: 0.1977 g AgBr.

$C_{10}H_3Br_3(OH)_2$. Ber. C 30.2, H 1.3, Br 60.4.
Gef. » 30.3, » 1.5, » 60.2, 60.5.

Statt des erwarteten Ketobromids war also ein Tribromnaphthoresorcin erhalten worden. Das dritte Bromatom war in den hydroxylfreien Benzolkern eingetreten, seine nähere Stellung innerhalb desselben bleibt aber ungewiß. — Daß wirklich ein Tribromnaphthoresorcin vorlag, wurde durch die Darstellung der Acylderivate bestätigt.

Acetat, $C_{10}H_3Br_3(O.C_2H_3O)_2$. Tribromnaphthoresorcin wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eben

aufgekocht. Beim Erkalten schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, teils Nadeln, teils Prismen von monoklinem Habitus. Sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Schmp. 182°.

0.1385 g Sbst.: 0.1757 g CO_2, 0.0232 g H_2O. — 0.1340 g Sbst.: 0.1707 g CO_2, 0.0233 g H_2O. — 0.1316 g Sbst.: 0.1549 g AgBr.

$C_{10}H_3Br_3(O.C_2H_3O)_2$. Ber. C 34.9, H 1.9, Br 49.9.
Gef. » 34.6, 34.7, » 1.9, 1.9, » 50.1.

Benzoat, $C_{10}H_3Br_3(O.C_7H_5O)_2$. Auch das Tribromnaphthoresorcin ließ sich nicht nach Schotten-Baumann benzoylieren; es gelang aber, als die vollkommen trockne Verbindung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbade 1—2 Stunden auf 150° erwärmt wurde. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde die Schmelze mit wäßriger Natronlauge ausgekocht und das zurückbleibende Benzoat aus Aceton umkrystallisiert. Undeutliche, verfilzte Nadeln, welche unscharf bei 129° schmelzen. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.1374 g Sbst.: 0 2407 g CO_2, 0.0300 g H_2O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1220 g AgBr.

$C_{10}H_3Br_3(O.C_7H_5O)_2$. Ber. C 47.6, H 2.15, Br 39.7.
Gef. » 47.8, » 2.4, » 39.8.

Isomeres des Tribrom-naphthoresorcins, $C_{10}H_5O_2Br_3$.

Wird die Bromierung des Naphthoresorcins in Wasser ausgeführt, so ist das Ergebnis ein ganz anderes. Nach mehrfachen Versuchen blieb man bei dem folgenden Verfahren stehen: 20 g Brom wurden mit Wasser übergossen und unter Eiskühlung bei fortwährendem Rühren eine abgekühlte wäßrige Lösung von 5 g Naphthoresorcin langsam hinzugegeben. Das ausgeschiedene hellgelbe Rohprodukt wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Ligroin oder Benzin versetzt. Zuerst schied sich eine amorphe, braune Substanz aus, welche abfiltriert wurde. Das Filtrat setzte dann nach einiger Zeit schöne, gelbe Krystalle ab, die sich bei 85° zersetzen. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, kaum löslich aber in Benzin und Ligroin.

0.1358 g Sbst.: 0.1511 g CO_2, 0.0174 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 0.1450 g CO_2, 0.0158 g H_2O. — 0.1322 g Sbst.: 0.1890 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_3$. Ber. C 30.2, H 1.3, Br 60.4.
Gef. » 30.3, 29.95, » 1.4, 1.3, » 60.7.

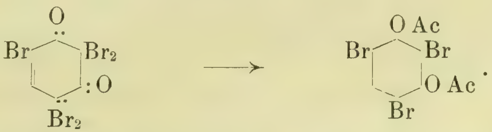
Um die Konstitution des Körpers zu ermitteln, haben wir ihn acetyliert, wobei sich die Anwendung von Acetylchlorid vorteilhafter erwies als Essigsäureanhydrid. Die Bromverbindung wurde mit Acetylchlorid 3–4 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei Abspaltung von Brom zu bemerken war. Das mit Wasser abgeschiedene Acetat wurde durch mehrfache Krystalli-

sationen aus Alkohol und schließlich aus Holzgeist rein erhalten. Es erwies sich identisch mit dem Acetat des Dibrom-naphthoresorcins (s. o.). Farblose Krystalle. Schmp. 125°.

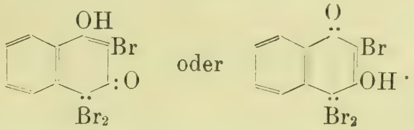
0.1352 g Sbst.: 0.2054 g CO_2, 0.0312 g H_2O. — 0.1236 g Sbst.: 0.1164 g AgBr.

$C_{10}H_4Br_2(O.C_2H_3O)_2$. Ber. C 41.8, H 2.5, Br 39.8.
Gef. » 41.4, » 2.6, » 40.1.

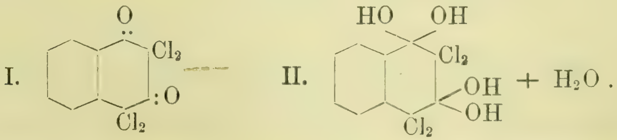
Die Bildung dieses Acetates aus dem Isomeren des Tribromnaphthoresorcins beweist, daß 2 Bromatomen dieselbe Stellung zukommt, wie im Dibromnaphthoresorcin. Das dritte Bromatom wurde bei der Acetylierung abgespalten. Dies entspricht dem Verhalten des Pentabromresorcins, welches bei der Acetylierung unter Abspaltung von Brom in Tribromresorcindiacetat übergeht:



Danach muß das Isomere des Tribromnaphthoresorcins ein Ketobromid sein, welches in seiner Konstitution teilweise dem Pentabromresorcin entspricht, aber nur ein Sauerstoffatom in Form der Ketogruppe enthält, das zweite als Hydroxyl:



In der Hoffnung, daß sich ein Dichlornaphthoresorcin eher als die Bromverbindung zu einem Chinon oxydieren lassen würde, suchten wir ein solches durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung des Naphthoresorcins unter Eiskühlung zu gewinnen. Das Produkt erwies sich als das schon von Th. Zincke und G. Egly[1]) auf gleiche Weise dargestellte »2.4-Tetrachlor-1.3-diketo-tetrahydronaphthalin«. Auch wir erhielten den Körper in der wasserfreien (I) und der hydratischen Form (II):



An der Luft getrocknet, hat der Körper die Zusammensetzung des Hydrats; im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verliert er

[1]) A. **300**, 190 [1898].

3 Mol. Wasser. Auch sonst zeigte er die von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Das Hydrat schmilzt gegen 80° zu einer trüben Flüssigkeit, die über 90° klar wird; der Schmelzpunkt des wasserfreien Ketochlorids wurde bei 88—90° beobachtet.

Analyse des Hydrats. 0.1410 g Sbst.: 0.2288 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_4 + 3H_2O$. Ber. Cl 40.3. Gef. Cl 40.1.

Analyse des wasserfreien Ketochlorids. Dasselbe wurde aus Benzin in sternförmig gruppierten Nadeln erhalten.

0.1325 g Sbst.: 0.1945 g CO_2, 0.0160 g H_2O. — 0.1314 g Sbst.: 0.2522 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_4$. Ber. C 40.3, H 1.3, Cl 47.6.
Gef. » 40.0, » 1.3, » 47.4.

Mol.-Gew. nach der Siedemethode in Alkohol [K = 11.7].

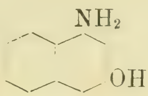
0.9950 g Sbst.: 17.0 g Alkohol, $\Delta = 0.225^0$. — 1.0036 g Sbst.: 11.59 g Alkohol, $\Delta = 0.335^0$.

$C_{10}H_4O_2Cl_4$. Ber. M 298. Gef. M 304, 302.

Zincke uud Egly haben das Ketochlorid zu dem entsprechenden Dichlornaphthoresorcin reduziert. Wir haben auf die Darstellung des letzteren verzichtet, da inzwischen die Gewinnung eines Metachinons durch Oxydation desselben jede Wahrscheinlichkeit verloren hatte.

Von den zahlreichen Oxydationsversuchen, die wir mit Naphthoresorcin und seinen Substitutionsprodukten anstellten, und die fast ausnahmslos zu schmierigen Produkten führten, erwähnen wir hier nur den folgenden:

Durch eine alkalische Lösung von Naphthoresorcin wurde während 6 Stunden kohlensäurefreie Luft geleitet. Die Lösung färbte sich dunkelbraun und schied große, tiefrote Krystalle ab. Sie wurden abgesaugt, und da sie in Wasser leicht löslich waren, mit Äther gewaschen. Die wäßrige Lösung gab beim Ansäuern einen gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser in gelben Nädelchen krystallisierte. Er erwies sich als das bekannte Oxynaphthochinon. Schmp. 190°. Schmp. des Acetats 130°. Die roten Krystalle waren das Natriumsalz.

1.3-Amino-naphthol,  .

Ein Monoacetat des 1.3-Aminonaphthols wurde von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. dargestellt[1]). Versuche, zu dem Diacetat zu gelangen, führten nur zu harzigen Produkten.

Dibenzoat, $C_7H_5O.O.C_{10}H_6.NH.C_7H_5O$. Salzsaures Aminonaphthol, erhalten durch Abdampfen von Aminonaphthol mit Salzsäure, wurde mit

[1]) D. R.-P. 77802, 31. März 1893.

etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid eine Stunde im Ölbade auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, in der üblichen Weise verarbeitet, wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 188°. Benutzt man statt Benzoylchlorid das Bromid, so ist die Ausbeute besser.

0.1527 g Sbst.: 0.4404 g CO_2, 0.0645 g H_2O. — 0.1766 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{10}H_7ON(C_7H_5O)_2$. Ber. C 78.5, H 4.6, N 3.8.
Gef. » 78.6, » 4.7, » 3.8.

1.3-Oxynaphthyl-oxaminsäure, $HO.C_{10}H_6.NH.CO.COOH$. Der Äthylester dieser Säure wurde erhalten durch 3—4-stündiges Kochen von 15 g 1.3-Amino-naphthol mit 45 g Äthyloxalat. Das Aminonaphthol ging in Lösung. Beim Erkalten erstarrte die Masse krystallinisch; das Reaktionsprodukt konnte aber erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten werden. Schwach gelbliche, verfilzte Nadeln; Schmp. 171°. In Äthylalkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton leicht löslich.

0.1350 g Sbst.: 0.3226 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.1330 g Sbst.: 0.3152 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 752 mm).

$HO.C_{10}H_6.NH.CO.COOC_2H_5$. Ber. C 64.9, H 5.0, N 5.4.
Gef. » 65.2, 64.6, » 4.8, 5.1, » 5.1.

Durch Aufkochen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester verseift, und auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit die freie Oxaminsäure krystallinisch ab. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Holzgeist mit Hilfe von Tierkohle rein erhalten. Nadeln, die bei 219° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aceton, Holzgeist leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, aus dem die Säure in sternförmig gruppierten Nadeln krystallisiert.

0.1322 g Sbst.: 0.3010 g CO_2, 0.0472 g H_2O. — 0.1310 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 758 mm).

$HO.C_{10}H_6.NH.CO.COOH$. Ber. C 62.3, H 4.0, N 6.0.
Gef. » 62.1, » 4.0, » 6.4.

Löst man den Äthylester in heißem Ammoniak und übersättigt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das 1.3-Oxy-naphthyl-oxamid krystallinisch aus. Es wurde durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Gelbliche, flache Nadeln; Schmp. 260°. Leicht löslich in Holzgeist, Aceton, Äthylalkohol, Eisessig und heißem Wasser.

0.1340 g Sbst.: 0.3068 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 756 mm).

$HO.C_{10}H_6.NH.CO.CO.NH_2$. Ber. C 62.6, H 4.3, N 12.2.
Gef. » 62.4, » 4.0, » 12.0.

1.3-Oxynaphthyl-phthalaminsäure, $HO.C_{10}H_6.NH.CO.C_6H_4.COOH$[1]). 2 g 1.3-Aminonaphthol wurden in heißem Xylol gelöst und die berechnete Menge, 1.8 g, Phthalsäureanhydrid, gleichfalls in Xylol gelöst, hinzugefügt. Es fiel sofort ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen mit Äther aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 220°; er ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton leicht löslich, kaum dagegen in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute war sehr gering.

0.1402 g Sbst.: 0.3600 g CO_2, 0.0556 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 758 mm).

$HO.C_{10}H_6.NH.CO.C_6H_4.COOH$. Ber. C 70.4, H 4.2, N 4.6.
Gef. » 70.0, » 4.4, » 4.5.

α-Naphthyl-phthalaminsäure, $C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_4.COOH$. Durch Erhitzen von 1 Mol. α-Naphthylamin und 1 Mol. Phthalsäureanhydrid erhielt A. Piutti[2]) das α-Naphthylphthalimid, und aus diesem durch Kochen mit Alkali die α-Naphthylphthalaminsäure; in entsprechender Weise stellte er β-Naphthylphthalimid und β-Naphthylphthalaminsäure dar. Bei Gelegenheit des vorstehenden Versuches wünschten wir festzustellen, ob im indifferenten Lösungsmittel die beiden Naphthylphthalaminsäuren direkt aus den Komponenten entstehen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

5 g α-Naphthylamin wurden in heißem Toluol gelöst und 5 g Phthalsäureanhydrid, gleichfalls in Toluol gelöst, hinzugefügt. Es fiel sofort ein krystallinischer Niederschlag, der mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Rosettenförmig gruppierte, glänzende Nadeln. Schmp. 183—185°. Löslichkeitsverhältnisse entsprechend den Angaben Piuttis.

0.1324 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_4.COOH$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.6.

β-Naphthyl-phthalaminsäure, $C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_4.COOH$. Darstellung und Reinigung wie bei der α-Verbindung. Silberglänzende Nadeln, Schmp. 200°, unter Zerfall in Wasser und das Imid.

0.1400 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 752 mm)

$C_{10}H_7.NH.CO.C_6H_4.COOH$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.9.

Monobrom-aminonaphthol-dibenzoat, $C_{10}H_5Br(NH.C_7H_5O).O.C_7H_5O$. 1.3-Aminonaphtholdibenzoat wurde in Alkohol gelöst und die heiße alkoholische Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom versetzt; darauf noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten schieden sich allmählich farblose Krystalle ab, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

---

[1]) Vergl. R. Meyer und W. Sundmacher, B. 32, 2123 [1899].

[2]) G. 15, 480.

0.1292 g Sbst.: 0.3070 g CO_2, 0.0420 g H_2O. — 0.1260 g Sbst.: 0.0540 g AgBr. — 0.1500 g Sbst.: 0.0640 g AgBr.

$C_{10}H_6ONBr(C_7H_5O)_2$. Ber. C 64.6, H 3.6, Br 17.9.
Gef. » 64.8, » 3.5, » 18.2, 18.1.

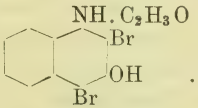
Es war also nur 1 Atom Brom eingetreten, vermutlich in die Stellung 2 oder 4.

Dibrom-aminonaphthol-monoacetat, $HO.C_{10}H_4Br_2.NH.C_2H_3O$. Das Monoacetat des 1.3-Aminonaphthols wurde nach der Vorschrift der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.[1]) mittels Essigsäureanhydrid dargestellt. Schmp. 179°. Es wurde in Eisessig gelöst und die für den Eintritt von 2 Atomen Brom berechnete Menge Brom hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich Nadeln ab, die mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Der Körper wurde so in dicken Nadeln erhalten, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Er ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus.

0.1433 g Sbst.: 0.2103 g CO_2, 0.0374 g H_2O. — 0.1268 g Sbst.: 0.1322 g AgBr.

$HO.C_{10}H_4Br_2.NH.C_2H_3O$. Ber. C 40.1, H 2.5, Br 44.6.
Gef. » 40.0, » 2.8, » 44.4.

Die beiden Bromatome sind offenbar in die Stellen 2 und 4 getreten:



Dibrom-aminonaphthol-diacetat, $C_{10}H_4Br_2(NH.C_2H_3O).O.C_2H_3O$. Diese Verbindung wurde auf zweierlei Art erhalten.

1. Durch Bromieren des 1.3-Aminonaphthols suchte man zu einer Dibromverbindung zu gelangen, das erhaltene Produkt konnte aber nicht krystallisiert werden; es gelang jedoch, den Körper in Gestalt seines Acetates zu charakterisieren. 5 g Aminonaphthol wurden in Alkohol gelöst und die für das Dibromderivat berechnete Menge Brom, 10 g, hinzugefügt. Das Produkt wurde mit Wasser gefällt, getrocknet und einige Stunden mit Eisessig und Essigsäureanhydrid gekocht. Durch heißes Wasser ausgefällt und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nädelchen. Schmp. 230°.

0.1632 g Sbst.: 0.2502 g CO_2, 0.0365 g H_2O. — 0.1090 g Sbst.: 0.1020 g AgBr. — 0.1627 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

$C_{10}H_5Br_2ON(C_2H_3O)_2$. Ber. C 41.9, H 2.7, Br 39.9.
Gef. » 41.8, » 2.6, » 39.8, 39.75.

2. Durch weiteres Acetylieren des obigen Monoacetats mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Nach

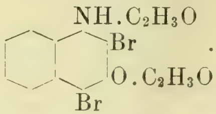
[1]) a. a. O.

einigem Erwärmen scheidet sich das Diacetat aus, welches mittels Eisessig und Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp. 230°.

0.1386 g Sbst.: 0.2144 g CO_2, 0.0336 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 0.1300 g AgBr.

$C_{10}H_5Br_2ON(C_2H_3O)_2$. Ber. C 41.9, H 2.7, Br 39.9.
Gef. » 42.2, » 2.7, » 40.1.

Die nähere Konstitution der Verbindung entspricht wohl ziemlich sicher der Formel:



Braunschweig, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

---

257. Eug. Bamberger: Über *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd.

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

Im Folgenden wird der Bericht über eine vor 5 Jahren veröffentlichte Untersuchung[1]) über Agnotobenzaldehyd fortgesetzt. Diese Molekularverbindung von *o*-Nitro- und *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd wird durch Natronlauge in ein Gemisch verschiedener Stoffe zerlegt, unter denen sich der in der Überschrift genannte, inzwischen auch aus Anthranil erhaltene Aldehyd[2]), $HOC.C_6H_4.(N_2O).C_6H_4.CHO$, befindet. Eine seiner hervorstechendsten Eigenschaften ist seine Umlagerungsfähigkeit.

Wie bemerkt, entsteht er bei *vorsichtiger* Behandlung des Agnotobenzaldehyds mit kalter Ätzlauge. Wirkt diese in der Wärme auf Azoxybenzaldehyd, so verwandelt er sich in eine gleich zusammengesetzte Säure $C_{14}H_{10}N_2O_3$. Die nämliche Säure wird erhalten, wenn man ihn mit Eisessig behutsam auf dem Wasserbad erhitzt; unter diesen Umständen bildet sich zugleich eine zweite Säure von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ und eine Neutralsubstanz $C_{14}H_8N_2O_2$. Letztere geht beim Erwärmen mit Alkalien in die Säure $C_{14}H_{10}N_2O_3$ über, die sich umgekehrt leicht — z. B. beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, Ligroin und anderen hochsiedenden Mitteln oder mit (selbst verdünnten) Mineralsäuren — in $C_{14}H_8N_2O_2$ zurückverwandelt.

---

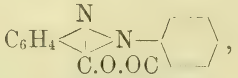
[1]) B. **39**, 4252 [1906].

[2]) l. c. S. 4265. Bildung aus Anthranil s. Bamberger und Lublin B. **42**, 1683 [1909].

$C_{14}H_{10}N_2O_3$ und $C_{14}H_8N_2O_2$ stehen offenbar im Verhältnis einer Säure zu ihrem Lacton. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse bedurfte es keiner besonderen Versuche, denn die zuletzt genannten Stoffe erwiesen sich mit der von Freundler[1]) und von Carré[2]) dargestellten Indazolyl-benzoesäure,

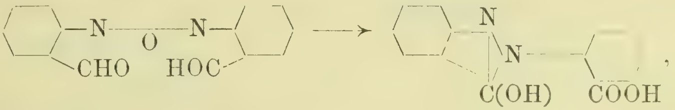


bezw. deren Lacton,



identisch. Die Konstitution beider Substanzen ist dank den Untersuchungen dieser Chemiker als festgestellt zu betrachten.

Die nachfolgend beschriebene Umlagerung des *o,o'*-Azoxybenzaldehyds[3]) in Indazolyl-benzoesäure (*o*-Carboxyphenyl-*Iz*-*C*-oxy-indazol),

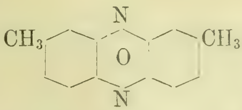


bei der vielleicht Carrés *o,o'*-Azobenzoesäurealdehyd,



[1]) C. r. **138**, 1424 [1904]. [2]) C. r. **140**, 663 [1905]; **143**, 54 [1906].

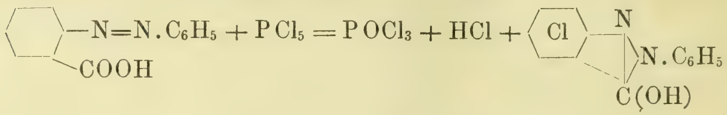
[3]) *m,m'*- (und anscheinend auch *p,p'*-) -Azoxybenzaldehyd wird nach Art des Azoxybenzols (durch heiße, konzentrierte Schwefelsäure) in einen Oxyazokörper umgelagert (Alway und Bonner, B. 38, 2518 [1905]). *p*-Azoxytoluol (Schmp. 70°) (2 g) geht unter der Einwirkung 20—25° warmer, konzentrierter Schwefelsäure (10 g) bei halbstündigem Stehen in einen neutralen, in hellgoldgelben, seideglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper vom (nicht auf Konstanz geprüften) Schmp. 204° über, der auf Grund seiner Dampfunflüchtigkeit vom Azoxytoluol getrennt werden kann und nicht mit Dimethylphenazin-*N*-oxyd,



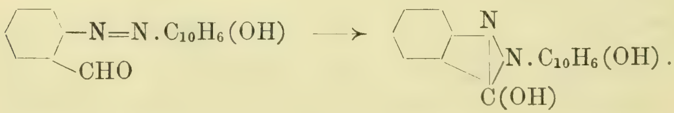
(Bamberger und Ham, A. **382**, 125 [1911]) identisch ist. (Flüchtige und nicht weiter verfolgte Beobachtung von Bamberger und Ham.)

[4]) Bl. [3] **33**, 1162 [1905].

als Zwischenglied auftritt, bedeutet den Übergang einer Azoxy- in eine Indazolverbindung. Bei *ortho*-substituierten Azokörpern sind ähnliche, mit Ringschluß verknüpfte Umwandlungen schon früher beobachtet worden. Ich erinnere an die schönen Arbeiten von Freundler[1]), z. B. an die von ihm studierte Reaktion zwischen Phenylazobenzoesäure und Phosphorpentachlorid:



und an die aus noch früherer Zeit stammende Untersuchung von Weiler und Kobylinski[2]) über die Ursache der spontanen Entfärbung[3]) des *o*-Aldehydophenylazonaphthols[4]). Nach den genannten Forschern beruht die eigenartige Erscheinung sehr wahrscheinlich auf der Isomerisation des Azofarbstoffs zu Oxynaphthyl-*Iz*-*C*-oxyindazol:



In den Arbeiten von Freundler-Carré und von Weiler-Kobylinski fehlt ein (wenn auch wohl entbehrliches) Glied in der Kette der Beweisführung: der Nachweis nämlich, daß das aus *ortho*-substituierten Azokörpern erhältliche Indazolderivat[5]) identisch ist mit einem bereits bekannten oder durch Synthese als solches erweisbarem

---

[1]) Bl. [3] **27**, 1106 [1902]; **29**, 241, 742 [1903]; **31**, 38, 949, 862 [1904]; **33**, 80 [1905]; **1**, 204, 234 [1907]; **3**, 134 [1908]; s. ferner Carré, ibid. **35**, 1275 [1906]; vergl. auch Grandmougin und Freimann, J. pr. [2] **78**, 407 [1908].

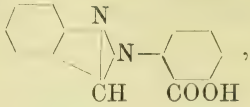
[2]) Kobylynski, Diss., Rostock 1901; Bamberger und Lublin, B. **42**, 1693, 1700 [1909].

[3]) Bamberger, B. **37**, 974 [1904]; Bamberger und Lublin, B. **42**, 1693 [1909].

[4]) Aus diazotiertem *o*-Aminobenzaldehyd und Naphthol.

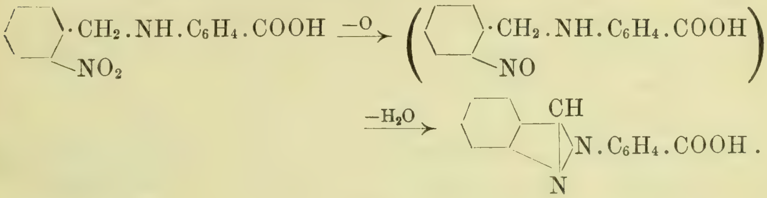
[5]) Tendenz zur Indazolbildung s. Paal, B. **24**, 960 [1891] und die dort zitierten Arbeiten von E. Fischer, Kuzel, Tafel und O. Witt, Noelting, Grandmougin; ferner Bamberger, A. **305**, 289 [1899] und die dort (S. 291) zitierten Publikationen von Heusler, von Michel und Grandmougin und von Gabriel und Stelzner; s. auch Freundler, C. **1904**, II, 229.

Indazol-Abkömmling[1]). Die Reduktion der Indazolylbenzoesäure zu Indazylbenzoesäure (von sicher festgestellter) Struktur ist von Freundler und Carré und, wie ich gleich hinzufüge, auch von mir vergeblich versucht worden. Es war mir daher von Wert, feststellen zu können, daß die oben erwähnte, bei der Einwirkung von Eisessig auf *o,o'*-Azoxybenzaldehyd zugleich mit Indazolylbenzoesäure und deren Lacton entstehende Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2$ Indazyl-benzoesäure,



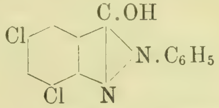
o-Carboxyphenyl-indazol

ist. Man erhält sie nämlich auch auf synthetischem[2]) Weg, indem man (unter Benützung der Paalschen Methode[3]) zur Darstellung von Indazolen) *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure reduziert:

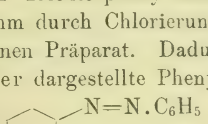


---

[1]) Nach Fertigstellung des Manuskripts teilt mir Hr. Freundler, dem ich dasselbe vor der Drucklegung zusandte, mit, daß das von ihm aus einem *ortho*-substituierten Azokörper erhaltene Dichloroxyindazol,



durch $PCl_5 + POCl_3$ in ein Trichlorphenylindazol verwandelt wird, das identisch ist mit dem von ihm durch Chlorierung von Paals Phenylindazol (B. **23**, 2634 [1890]) erhaltenen Präparat. Dadurch und durch den Nachweis, daß der von Freundler dargestellte Phenylazobenzylalkohol,



bei der Vakuumdestillation Paals Phenylindazol gibt (Bl. [3] **29**, 742 [1903]), ist der im Text als wünschenswert bezeichnete Nachweis von Freundler erbracht. Näheres darüber ist in den C. r. (8. Mai 1911), S. 1257, zu lesen.

[2]) Erst nach Ausführung dieser Synthese sah ich, daß die Säure schon von Freundler durch Reduktion von *o*-Nitrobenzylalkohol (C. **1903**, I, 635, II, 1060; s. a. Carré, ibid. **1905**, I, 1099) dargestellt worden ist.

[3]) B. **23**, 2460 [1890]; **24**, 961, 3058 [1891]; **25**, 3167 [1892].

Die Identifizierung der Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2$ mit Indazylbenzoesäure ist zwar ebenfalls kein strenger Beweis, daß die von Freundler-Carré und mir erhaltene Indazolylbenzoesäure der Indazolklasse angehört, erhöht aber die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wesentlich.

o,o'-Azoxybenzaldehyd wird durch Chromtrioxyd in *eisessigsaurer* Lösung zu *o,o'*-Azobenzoesäure[1]) oxydiert. Es ist kaum zu bezweifeln, daß diese Umwandlung durch Indazolylbenzoesäure vermittelt wird, zumal deren Lacton bei der Oxydation seinerzeit isoliert worden ist:

$$\mathrm{OHC.C_6H_4.N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}N.C_6H_4.CHO} \longrightarrow \mathrm{C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} N \\ C(OH) \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_4.COOH}$$
$$\longrightarrow \mathrm{C_6H_4\Big\langle\begin{matrix} N:N.C_6H_4.COOH \\ COOH \end{matrix}} .$$

und zumal von Carré — und unabhängig von ihm auch von mir[2]) — festgestellt wurde, daß Indazolylbenzoesäure als Oxydationsprodukt *o,o'*-Azobenzoesäure ergibt.

Wie bereits bei anderer Gelegenheit[3]) erwähnt ist, zersetzt sich *o,o'*-Azoxybenzaldehyd im Sonnenlicht unter Bildung einer amorphen Säure und geringer Mengen eines krystallisierten Stoffs von der Formel $C_{14}H_8N_2O_2$, in welchem ich das Lacton der Indazolylbenzoesäure vermutete. Diese Annahme hat sich bei Wiederholung des Versuchs (unter etwas abgeänderten Bedingungen) als richtig erwiesen; unter den Belichtungsprodukten befindet sich neben dem Lacton auch die Indazolylbenzoesäure.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von *o,o'*-Azoxybenzaldehyd geht man zweckmäßig nicht vom Agnotobenzaldehyd, sondern von dem viel leichter zugänglichen *o*-Nitrobenzaldehyd-diäthylacetal[4]) aus; man reduziert es zur entsprechenden Azoxyverbindung und verseift diese unter bestimmten, *genau einzuhaltenden* Bedingungen.

o,o'-Azoxy-benzaldehyd-diäthylacetal,

$$\mathrm{(C_2H_5.O)_2CH—C_6H_4—N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}N—C_6H_4—CH(O.C_2H_5)_2}.$$

20 ccm Natriummethylatlösung (aus je 1 g Metall und 10 ccm käuflichem Holzgeist) werden mit 3 g *o*-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal 4 Stunden zum Sieden erhitzt (Umschütteln wegen Stoßens!). Die

1) B. 39, 4269 [1909].
2) Siehe experimentellen Teil.
3) B. 39, 4268 [1906].
4) Bamberger u. Elger, A. **371**, 333 [1910].

anfangs klare, allmählich braunrot werdende Flüssigkeit trübt sich und durchsetzt sich bald mit Krystallen. Nach der angegebenen Zeit wird abgekühlt, mit Eiswasser verdünnt, die schwach gelblich roten Krusten abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 2.5 g; Schmp.[1]) direkt 70°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant 76.5°. Man kann unbeschadet der Ausbeute 30 g Nitrobenzacetal auf einmal verarbeiten; Kochdauer alsdann 8—10 Stunden. An Stelle von Natrium läßt sich auch — obwohl anscheinend mit geringerer Ausbeute — Natriumhydroxyd (50 g gelöst in 200 ccm Methylalkohol) verwenden.

o,o'-Azoxy-benzaldehyd-diäthylacetal bildet farblose Prismen, die sich kaum in Wasser, leicht in Äther und Benzol, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol, mäßig leicht in kaltem und leicht in siedendem Gasolin lösen; das Acetal neigt zur Bildung übersättigter Lösungen.

0.1830 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.1204 g H_2O.

$C_{22}H_{30}N_2O_5$. Ber. C 65.67, H 7.46.

Gef. » 65.48, » 7.37.

Dr. Elger, der diesen Versuch ausgeführt hat[2]), stellte in analoger Weise auch das entsprechende Dimethylacetal dar; er erhielt aus 1.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal 1.05 g (auf Ton getrocknetes) Azoxyacetal vom Schmp. 50—53°. Die Reinigung macht infolge der starken Löslichkeit etwas Schwierigkeiten. Aus wenig Petroläther krystallisiert *o,o'*-Azoxybenzaldehyd-dimethylacetal in fast farblosen Tafeln (mit anscheinend rhombischem Querschnitt) vom Schmp. 58.5—59.5°; aus allzu konzentrierten Lösungen scheidet es sich beim Abkühlen gern ölig aus.

0.0915 g Sbst.: 0.2084 g CO_2, 0.0535 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2O_5$. Ber. C 62.43, H 6.35.

Gef. » 62.12, » 6.89.

Verseifung des *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd-diäthylacetals zu *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd.

Die in der Wärme hergestellte Lösung von 2 g Acetal in 7 g Eisessig wird, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, unter Kühlung mit fließendem Wasser auf einmal mit einer Mischung von 1.5 g Wasser und 20 Tropfen (1.4 ccm) verdünnter (2.1-normaler) Salz-

---

[1]) Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf Zinckesche Thermometer.

[2]) S. seine Dissertation, Zürich 1903, S. 49. Bei der Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Natriummethylatlösung erhielt Dr. Elger (Diss. S. 53) neben *o*-Nitrobenzoesäure und *o*-Nitrobenzylalkohol und vielem Harz vor allem *o*-Azobenzoesäure.

säure versetzt[1]). Die alsbald entstehende, weiße Emulsion verschwindet beim Rühren. Nachdem die klare Lösung deutlich braun geworden ist (nach 2—4 Minuten) — nicht früher, — werden *allmählich* unter äußerer Kühlung mit Eiswasser 8.5 ccm Wasser zugefügt und zwar jedesmal nur soviel (ca. 0.5 g), daß sich die zunächst trüb werdende Flüssigkeit bald wieder klärt; schon nach Zusatz von wenig Wasser fällt der gelbe Aldehyd krystallinisch aus. Nachdem die Lösung noch eine Viertelstunde gestanden hat, saugt man von der schmutzig braunen Mutterlauge, aus der nichts Krystallisierbares zu gewinnen war, ab und wäscht mit 6 ccm verdünnter Essigsäure (1:3 Vol. Wasser) nach. Schmp. 116—117°; Gewicht 1.1 g = 88% der Theorie. Das ohne weiteres zur Darstellung der Indazolylbenzoesäure oder ihres Lactons taugliche Präparat ist nach einmaliger (rascher) Krystallisation aus kochendem Alkohol rein; es schmilzt dann konstant bei 118.5—119° und erweist sich bei direktem Vergleich mit dem aus Agnotobenzaldehyd[2]) erhaltenen Aldehyd identisch.

Nach dieser, auf Grund vieler Vorversuche ausgearbeiteten Methode lassen sich auch 20 g Azoxybenzaldehydacetal ohne Beeinträchtigung der Ausbeute auf einmal verarbeiten.

I. o,o'-Azoxy-benzaldehyd und Natronlauge.

3.3 g frisch bereiteter Azoxybenzaldehyd (Schmp. 118°) wird durch Auflösen in 50 ccm warmem Aceton und Eintragen in 250 ccm (in lebhafter Bewegung gehaltenes) kaltes Wasser fein verteilt, nach der Filtration durch Waschen mit Wasser vom Aceton befreit und noch feucht in eine 85° warme Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur der dauernd auf erhitztem Wasserbad befindlichen Lösung steigt allmählich auf 98°; wenn man alsdann noch etwa 5 Minuten unter stetigem Rühren sieden läßt, geht der größte Teil des Aldehyds mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Man filtriert, trocknet den Rückstand, nimmt ihn mit 30 ccm Aceton auf, fällt wieder mit Wasser usw. und verfährt auch mit dieser Partie in der angegebenen Weise (Lauge bereitet aus 5 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser). Nach mehreren Minuten langem Kochen ist der Aldehyd bis auf einen geringen, dunkelbraunen Rest (etwa 0.2 g) gelöst. Nachdem durch Ansäuern der vereinigten Auszüge mit wenig

[1]) Sollte dabei eine ölige Ausscheidung (des Acetals) bemerkbar werden, was nur ausnahmsweise der Fall war, so rühre man auf schwach erwärmtem Wasserbad so lange um (nicht länger!), bis die Lösung wieder klar und dunkelgrün ist, kühle dann sofort ab und rühre kräftig um. Oft krystallisiert der Aldehyd schon jetzt plötzlich aus.

[2]) B. **39**, 4265 [1906].

Salzsäure dunkle Verunreinigungen (0.1—0.2 g) beseitigt sind, scheidet sich auf Zusatz genügender Säuremenge schwach rosa gefärbte, fast reine *Indazolyl-benzoesäure* (3 g) in krystallinischem Zustand ab; ihr Schmelzpunkt steigt bei einmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol (Tierkohle) oder Wasser von 286—289° auf die konstante Höhe von 299—300°.

0.1638 g Sbst.: 0.3965 g CO_2, 0.0579 g H_2O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3525 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.1047 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 722 mm). — 0.0901 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 722 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_3$.	Ber.	C 66.14,	H 3.94,	N 11.03.
	Gef.	» 66.02, 65.94,	» 3.93, 4.05,	» 11.08, 11.31.

Die in farblosen, seideglänzenden, flachen Nadeln krystallisierende Säure erweist sich mit einem von den HHrn. Freundler und Carré gütigst übersandten Präparat von Indazolylbenzoesäure identisch — auch in Bezug auf den Schmelzpunkt. Carré bestimmte ihn im »Maquenneschen Block« zu 228°; ich fand (auch bei Carrés Originalpräparat), daß die Säure — von 20° ab erhitzt oder in ein Bad von 120° oder 130° getaucht — bei höherer Temperatur (ungefähr 260—270°) allmählich dunkler wird, ohne jedoch irgend eine Schmelz- oder Aufschäumungserscheinung zu zeigen und sich — genau wie ihr unten zu besprechendes Lacton — bei 299—300° (kurz vorher sinternd) verflüssigt. Taucht man sie dagegen in ein Bad von 270° ein, so schäumt sie sofort auf, schmilzt teilweise, erstarrt aber unmittelbar darauf, um sich bei weiterem Erhitzen erst wieder bei 299—300° zu verflüssigen. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß Indazolylbenzoesäure bei langsamem Erhitzen Zeit zum Zerfall in Wasser und ihr Lacton findet und daher den gleichen Schmelzpunkt wie dieses aufweist. Bei längerem Erhitzen auf 300° sublimiert das Lacton in atlasglänzenden, fast farblosen Nadeln.

Löslichkeit der Säure: Wasser kochend schwer, kalt äußerst schwer (beim Erkalten reichliche Krystallisation; ebenso aus Alkohol) — Alkohol kochend leicht, kalt ziemlich schwer — Benzol und Äther auch kochend sehr schwer — Eisessig kochend leicht, kalt schwer (siehe unten).

In kalter, konzentrierter Salzsäure löst sich Indazolylbenzoesäure zunächst klar auf, nach einigen Augenblicken aber krystallisiert das Chlorhydrat in weißen Nädelchen aus; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare oder fast klare Lösung, die bei kurzem Stehen, rascher beim Reiben, Krystalle der freien Säure in schweren, glänzenden Kryställchen absondert.

Indazolylbenzoesäure entfärbt sodahaltige Kaliumpermanganatlösung augenblicklich. Kochender Eisessig wirkt (ebenso wie in Mi-

neralsäuren, siehe später) ziemlich rasch anhydrisierend; nachdem 3.5 g 10—15 Minuten mit 40—50 ccm Eisessig im offenen Kölbchen gekocht waren, schieden sich bereits in der Hitze Krystalle des *Lactons* aus; die nach 20 Minuten heiß filtrierte Lösung setzte beim Einengen weitere Mengen ab; es wurde durch Schmelzpunkt (in ein Bad von 270° getaucht, keine Veränderung, Verflüssigung bei 299—300°) und Analyse identifiziert. Im Gegensatz zur Indazolylbenzoesäure löst es sich in kalter, konzentrierter Salzsäure auch nicht vorübergehend merklich auf.

Kocht man eine zuvor mit Chromtrioxyd versetzte Eisessiglösung der Säure einige Zeit unter Rückfluß und gießt dann in Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der aus siedendem Toluol in orangeroten Nadeln krystallisiert und konstant bei 245° (Vorbad 230°) schmilzt, genau wie *o,o'-Azobenzoesäure* und eine Mischung beider. Nachdem dieser Versuch längst ausgeführt war (1904), sah ich, daß bereits Carré unter Anwendung verdünnter Salpetersäure das gleiche Resultat erhalten hat[1]).

Indazolylbenzoesäure ließ sich weder durch rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor, noch durch Natrium und siedenden Alkohol zu Indazylbenzoesäure reduzieren, womit selbstredend nicht gesagt ist, daß diese Reduktion unter geeigneteren Bedingungen nicht dennoch erreichbar ist.

Bei Destillation der Säure über ein Gemisch von glühendem Zinkstaub und Kalk entstehen u. a. Anilin und Phenazin (Schmp. 170—171°, Reaktionen, Analyse) — letzteres offenbar pyrogenetisch aus Anilin; Indazol war nicht nachweisbar.

II. o,o'-Azoxybenzaldehyd und Eisessig[2]).

20 g Azoxybenzaldehyd (Rohprodukt, Schmp. 115—116°) werden mit 67 g Eisessig unter beständigem Rühren langsam auf 45° erhitzt, was baldige Selbsterwärmung bis auf etwa 70° zur Folge hat. Ist diese Höhe erreicht, kühlt man sogleich mit fließendem Wasser und hält noch 5—8 Minuten auf

---

[1]) C. r. **143**, 54 [1906]. Schon vorher hatte Freundler (C. r. **142**, 1153 [1906]), $C_6H_3Cl{<}\overset{N}{\underset{C(OH)}{|}}{>}N.C_6H_5$ mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure zu Chlorazobenzoesäure oxydiert. Vergl. auch Oxydation von Phenylindazol, $C_6H_4{<}\overset{N}{\underset{CH}{|}}{>}N.C_6H_5$, zu Azobenzoesäure. Paal, B. **24**, 3058 [1891]; Paal und Fritzweiler, B. **25**, 3167 [1892].

[2]) Versuch vom Jahr 1901 (siehe Remmert, Diss., Zürich 1902), wiederholt von Dr. Hediger und Dr. Meister 1903 und 1904.

60—65°. Die Lösung wird dunkelrotbraun und bleibt zunächst klar, scheidet aber, wenn die Temperatur unter 50° sinkt, allmählich bräunlich gelbe Krystallflocken ab, die schließlich den Gefäßinhalt in einen steifen Brei verwandeln. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, erst mit 8.5 g reinem, dann mit der gleichen, aber zuvor mit 25 ccm Wasser verdünnten Menge Eisessig und zuletzt mit 35 g Wasser gewaschen (Filtrat F). Die auf dem Filter hinterbleibenden hellgelben, feinen Nädelchen (11.3 g) — ein Gemisch von Indazolylbenzoesäure und ihrem Lacton — schmelzen unvollständig bei etwa 180°; ein Teil fließt zu einem klaren Tropfen zusammen, ein anderer, halbfester bleibt an der Wandung des Schmelzröhrchens haften; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse wieder von oben nach unten, bis sie bei 276° ganz fest ist und schmilzt schließlich klar bei 299—300° (Schmelzpunkt des Lactons).

Man verreibt die Nädelchen bei gewöhnlicher Temperatur eine Viertelstunde mit 100 ccm normaler Natronlauge, wiederholt dies nach dem Filtrieren noch zweimal mit 40 ccm bezw. 30 ccm Lauge je $^1/_2$ Stunde lang und saugt den Rückstand (2.45 g), der bei längerer Behandlung mit Ätznatron jedenfalls auch in Lösung gehen würde, von den Lösungen L ab. Er schmilzt[1]), ohne wesentlich vorher zu erweichen, unmittelbar und ebenso nach der Krystallisation aus Eisessig, wobei er fast farblos wird, bei 299—300° und ist reines *Indazolylbenzoesäurelacton*, wie der direkte Vergleich mit einem von den HHrn. Freundler und Carré gütigst übersandten Präparat und folgende Analysen zeigen:

0.1215 g Sbst.: 0.3165 g CO_2, 0.0407 g H_2O. — 0.1039 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{14}H_8N_2O_2$. Ber. C 71.18, H 3.39, N 11.80.
Gef. » 71.04, » 3.72, » 12.16.

Das Lacton löst sich schon in kaltem Chloroform leicht auf und fällt auf Zusatz von Äther größtenteils wieder aus. Beim Kochen mit doppeltnormaler Natronlauge geht es allmählich [viel schneller, wenn man (leicht lösendes) Aceton hinzufügt] unter Bildung von Indazolylbenzoesäure in Lösung; beim Ansäuern fällt die Säure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus.

Diese läßt sich durch kochende, selbst ganz verdünnte Mineralsäuren in das Lacton zurückverwandeln: gibt man zu ihrer bei Siedetemperatur gesättigten, farblosen Lösung ganz wenig 48-prozentige Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit einen schwach gelblichen Schein an, und bald scheidet sich, ohne daß das Kochen unterbrochen zu werden braucht, das Lacton in stark flimmernden Nädelchen ab.

---

[1]) und sublimiert in langen, ganz schwach gelblichen Nadeln, indem nur 0.057 g Asche hinterbleiben. Kurz vor dem Schmelzen wird das Lacton dunkler und sintert. Der Schmelzpunkt ist korrigiert.

Die vereinigten Filtrate L (S. 1975) scheiden beim Ansäuern fast reine Indazolylbenzoesäure als feines, rosagefärbtes Krystallmehl ab (9.25 g); sie ist identisch mit der in Versuch I erhaltenen; in der Lösung verbleiben weitere, durch Äther extrahierbare 0.08 g.

$$\text{Indazyl-benzoesäure, } C_6H_4\!<\!\overset{N}{\underset{CH}{|}}\!>\!N.C_6H_4.COOH$$

(*o*-Carboxyphenyl-indazol).

Aus F (S. 1975) fallen beim Zusatz der oben erwähnten Waschflüssigkeiten krystallinische Flocken aus, die sich beim Verdünnen mit etwa 340 ccm Wasser beträchtlich vermehren. Man saugt ab, wäscht aus und zerreibt; ohne zu trocknen, wiederholt mit normaler Ätzlauge. Dabei hinterbleibt Indazolyl-benzoesäurelacton (0.52 g), das bei längerer Digestion auch gelöst worden wäre. Die alkalischen Filtrate werden angesäuert und die dadurch ausfallenden, schmutzigvioletten Niederschläge (ebenso wie die Rückstände der Ätherextrakte der vereinigten Mutterlaugen und der »Endlauge«) zum Herauslösen der Indazyl-benzoesäure wiederholt mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Bei den ersten Extraktionen sintert die ungelöste schwarze Masse zu einem dickflüssigen Harz zusammen, bei den späteren nimmt sie immer festere, pulvrige Konsistenz an. Man zieht so oft aus (etwa 20-mal mit je 4—5 ccm rauchender Säure), bis beim Alkalisieren und Wiederansäuern keine wesentliche Fällung mehr auftritt. Das in der starken Salzsäure Unlösliche, wohl viel Indazolyl-benzoesäure-chlorhydrat enthaltend, wurde trotz der beträchtlichen Menge wegen seiner Unreinheit vernachlässigt. Die einzelnen Extrakte werden sofort mit etwas Wasser verdünnt, mit Lauge teilweise abgestumpft, nach ihrer Vereinigung vollständig alkalisiert, filtriert, zur Entfernung von Verunreinigungen eben angesäuert, wieder filtriert und nun die Indazyl-benzoesäure durch hinreichenden Säurezusatz als helle Flocken gefällt. Nach der Krystallisation aus kochendem Toluol oder auch aus verdünntem Alkohol (in beiden Fällen ist Zusatz von etwas Tierkohle ratsam) bildet sie farblose, stark glänzende Blätter (1.1 g), deren bei 207.5—208.5° (Vorbad 200°) liegender Schmelzpunkt sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändert.

0.1218 g Sbst.: 0.3155 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 720 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$.	Ber. C 70.59,	H 4.20,	N 11.77.
	Gef. » 70.64,	» 4.40,	» 11.85.

Indazyl-benzoesäure löst sich schwer in heißem, noch schwerer in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in kaltem Alkohol,

ziemlich schwer in Äther, leicht in Aceton, ziemlich schwer in kochendem und sehr schwer in kaltem Toluol.

Konzentrierte Salzsäure nimmt sie schon in der Kälte leicht auf; doppeltnormale Salzsäure löst erheblich mehr als Wasser und setzt bei mäßigem Verdünnen (oder noch besser auf Zusatz von Natriumacetat) einen Teil wieder ab. In der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes bringen Silber- Blei- und Mercurisalze einen weißen, Ferrichlorid einen gelblich rosafarbigen und Cuprisalze einen hellgrünen, beim Erhitzen krystallinisch und blaugrün werdenden und sich zu Boden setzenden Niederschlag hervor.

Aus 20 g *o,o'*-Azoxybenzaldehyd wurden erhalten: 9.33 g Indazolylbenzoesäure, 2.97 g ihres Lactons und 7.25 g eines (rohen) Gemisches von Indazolyl- und Indazyl-benzoesäure; von letzterer 1.1 g in analysenreinem Zustand.

Synthese der Indazyl-benzoesäure.

Die erforderliche *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure wurde nach Pawlewski[1]), aber mit der doppelten Menge Anthranilsäure und daher mit erheblich besserer Ausbeute dargestellt: 5.13 g *o*-Nitrobenzylchlorid und 8.22 g Anthranilsäure werden 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt; nach dem Stehen über Nacht haben sich 4.45 g fast reine Nitrobenzyl-anthranilsäure abgeschieden. Der Rückstand der zur Trockne eingedampften Mutterlauge ergibt, nachdem die salzsaure Anthranilsäure durch heißes Wasser ausgezogen ist, weitere 3.45 g in weniger reinem Zustand. Schmelzpunkt[2]) der Säure 204—205° (Pawlewski 205—206°).

Reduktion: 1 g *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure wird in der eben ausreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst und unter Rückfluß mit 1 g Zinngranalien und 100 Tropfen konzentrierter Salzsäure bis zur fast vollständigen Auflösung des Metalls erhitzt. Die anfangs citronengelbe, später nahezu farblose Flüssigkeit wird filtriert und zur Entfernung des Alkohols stark eingeengt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schmieriger, auf Zusatz von Ätzlauge fest werdender Körper aus (Schmp. 70—75°); beim Erhitzen mit Natronlauge löst er sich, ist also wohl ein Ester. Aus der alkalischen Lösung wird durch verdünnte Säure Indazylbenzoesäure vom Schmp. 201—202° gefällt; die Mutterlauge gibt an Äther noch geringe Mengen ab. Aus Toluol umkrystallisiert, ist sie rein; Schmp.[3]) 207.5—208.5° — ebenso derjenige der aus Azoxybenzaldehyd und Eisessig enthaltenen Säure und der der Mischung; auch im übrigen besteht völlige Identität.

0.1200 g Sbst.: 13.80 ccm N (26°, 715 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.96.

---

[1]) B. **37**, 594 [1904]. [2]) Dieser Schmelzpunkt ist unkorrigiert.

[3]) Freundler gibt 203—204° an, s. S. 1969, Note 2.

III. *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd im Sonnenlicht.

Schon früher[1]) wurde erwähnt, daß bei Belichtung einer acetonischen Lösung des Aldehyds neben großen Mengen einer amorphen Säure »schwach citronengelbe Blättchen vom (unkorr.) Schmp. 295°« entstehen — letztere in so geringer Menge, daß man sich auf eine — zur Formel des Indazolylbenzoesäurelactons, $C_{14}H_8N_2O_2$, stimmende — Analyse beschränken mußte. Ich habe den Versuch mit der trefflichen Unterstützung meines (früheren) Privatassistenten Dr. O. Baudisch in folgender Weise wiederholt:

3.68 g in Ligroin gelöster Azoxybenzaldehyd wurde in einer zugeschmolzenen Röhre vom 28. Nov. bis 9. Jan. 1906 belichtet; in dieser Zeit waren nur 6—7 ganz sonnenhelle Tage, im übrigen der Himmel meist trüb. Da ein Teil des Aldehyds über Nacht wieder auskrystallisierte, mußte die Röhre zunächst täglich einige Zeit in etwa 40° warmem Wasser geschüttelt werden. Die schließlich ausgeschiedenen, braunen Flocken wurden filtriert, mit Ligroin gewaschen (die goldgelbe Mutterlauge ging durch einen Unfall verloren), getrocknet (2.75 g) und so oft mit jedesmal erneuerter doppeltnormaler Natronlauge (etwa 15 Minuten lang) bei Zimmertemperatur ausgezogen, bis das Filtrat beim Ansäuern klar blieb. Das ungelöste, hellgelbe Krystallpulver ist Indazolylbenzoesäurelacton (0.2 g); es wurde aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt, Überführung in Indazolylbenzoesäure usw. identifiziert.

Die alkalischen Filtrate setzen beim Ansäuern reichliche Mengen einer dunkelviolettbraunen, amorphen Fällung O ab (2.3 g), die nach dem Trocknen so oft im »Soxhlet« mit häufig ersetztem Ligroin ausgekocht wird, bis dieses nur noch wenig Substanz aufnimmt. Der Verdampfungsrückstand des Extrakts — gelbe Kryställchen im Gewicht von 0.05—0.1 g — schmilzt bei 286° und ist nahezu reines, nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig ganz reines Indazolylbenzoesäurelacton; durch das siedende Ligroin ist die sehr geringe Menge der in O als solche enthaltenen Indazolylbenzoesäure[2]) lactonisiert worden. Die übrigen Säuren scheinen dabei unverändert zu bleiben.

---

[1]) B. **39**, 4268 [1906].

[2]) Zum Nachweis, daß sie nicht aus dem Lacton bei der Extraktion mit Lauge durch Hydrolyse erzeugt ist, wurde fein zerriebenes Lacton mit doppeltnormalem Natron 1½—2 Stunden stehen gelassen und nach dem Filtrieren angesäuert; es entstand nicht einmal eine Trübung. Als der Versuch gleich lang, aber unter dauerndem Schütteln und mit (durch Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser) in feine Verteilung gebrachtem Lacton wiederholt wurde, entstand beim Ansäuern nach einigem Stehen eine äußerst geringe Abscheidung von Indazolylbenzoesäure.

Der im »Soxhlet« hinterbleibende Hülsenrückstand, ein dunkel violettbraunes, amorphes Pulver im Gewicht von 2.2 g, ist in Ätzlauge restlos löslich; durch Sublimation im Brühlschen[1]) Apparat läßt sich eine weitere Menge Lacton (0.1—0.2 g) aus ihm erhalten.

Aus der in der früheren Mitteilung[2]) erwähnten, jahrelang aufbewahrten amorphen Säure ließen sich — ebenfalls aus dem in kochendem Ligroin löslichen Anteil — geringe Mengen des Lactons absublimieren.

In einem etwa 3 Jahre im Dunkeln aufbewahrten Präparat von *o,o'*-Azoxybenzaldehyd (ca. 0.25 g) konnte weder Indazolylbenzoesäure, noch deren Lacton nachgewiesen werden. Es war zur Hauptsache in eine Säure übergegangen, die aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in schwarzbraunen, amorphen, voluminösen Flocken ausfiel.

Bei dieser, schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführten Untersuchung hatte ich mich nacheinander der vortrefflichen Assistenz der HHrn. Doktoren Reber, Hediger und Meister zu erfreuen.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

---

[1]) B. **22**, 248 [1889]. [2]) B. **39**, 4268 [1906].

Berichtigungen.

Jahrgang **44**, Heft 10, S. 1534, 115 mm v. o. lies: »Benzanilid« statt »Benzonitril«.

» **44**, » 10, » 1535, Anm. 4, lies: »B. **19**, 990 [1886]« statt »B. **19**, 910 [1886]«.

» **44**, » 10, » 1672, 101 mm v. o. lies: »Benzanthron« statt »Benzanthren«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 10. Juli 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder: HHrn. Geh. Rat Prof. Dr. E. Beckmann (Leipzig), Geh. Rat Dr. H. v. Brunck (Ludwigshafen), Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler (Karlsruhe), Prof. Dr. F. Haber (Karlsruhe) und Geh. Rat Prof. Dr. L. Knorr (Jena).

Er teilt sodann mit, daß die

»Société de Chimie-Physique«

und die

»Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie«

ihren Beitritt zur »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« (vergl. B. **44**, 1191 [1911]) erklärt haben.

Mit dem 1. Juli d. J. sind, wie der Vorsitzende hervorhebt, die neuen Statuten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, wie sie in der außerordentlichen Generalversammlung vom 28. Dezember 1910 beschlossen wurden (vergl. B. **44**, 156—167, 812 [1911]) in Kraft getreten. Entsprechend § 11, Absatz 3 dieser Statuten erhalten nun mehr die ehemaligen Präsidenten und Vizepräsidenten dauernd die Rechte eines Vorstandsmitgliedes. Der Vorsitzende legt die nachfolgende Liste der ehemaligen Präsidenten und Vizepräsidenten nach dem Stande vom 1. Juli 1911 vor:

Baeyer, A. v.	Ladenburg, A.
Buchner, E.	Lieben, A.
Bunte, H.	*Liebermann, C.
Claisen, L.	*Martius, C. A. v.
Curtius, Th.	*Nernst, W.
Engler, C.	Ostwald, W.
*Fischer, E.	Staedel, W.
Fischer, O.	*Wallach, O.
*Gabriel, S.	*Wichelhaus, H.
Graebe, C.	*Will, W.
*Knorr, L.	*Witt, O. N.
Kraemer, G.	Zincke, Th.

Mit einem * sind diejenigen Herren bezeichnet, welche dem Vorstand zurzeit auch als erwählte Mitglieder angehören.

Nach § 6, Absatz 2 der Statuten können frühere ordentliche Mitglieder, welche aus der Gesellschaft ausgeschieden waren, sich ihr aber von neuem anschließen wollen, nach Anmeldung bei der Geschäftsstelle durch den Präsidenten bezw. den ihn vertretenden Vizepräsidenten unmittelbar wieder in die Liste der ordentlichen Mitglieder aufgenommen werden.

Entsprechend dieser Bestimmung treten auf ihren Wunsch die folgenden Herren wieder als ordentliche Mitglieder der Gesellschaft bei:

Bär, Dr. Theodor, Chem. Institut der Kgl. Tierärztlichen Hochschule, Berlin.
Bartz, Dr. Rud., Hauptstr. 44a I, Höchst a. M.
Geldermann, Dr., Grabenstr. 12, Groß-Lichterfelde-W.
Sorger, Dr. Carl, Chem. Laboratorium, Niederlahnstein.
Massenez, Dr. Carl, Kaiserstr. 88, Breslau.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Golant, B., Bobruiske;
Horst, A. ter, Schiedam;
Geiringer, Dr. E., Wien;
Martin, C., Freiburg i. Bg.;
Agde, G., Halle a. S.;
Jaeger, Prof. Dr. F. M., Groningen;
Blackman, Ph., London;
Gutmann, Dr. A., Hamburg;
Runne, Dr.-Ing. E., Höchst a. M.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Flaschen, Julius, Röderstr. 6, Freiburg i. Bg. (durch L. Gattermann und E. Fromm);
Widmer, Dipl.-Chem. Rob., Brugg, Kt. Aargau, Schweiz
Vonderwahe, Dipl.-Chem. Ernst, Güttingen, Kt. Thurgau, Schweiz
} (durch A. Pictet und A. Kaufmann);
Spengler, Theod., 8 Avenue de la Grenade, Genf
Luc, Dr. Armand de, Nyon, Schweiz
} (durch A. Pictet und F. Reverdin);
Rotta, Dr., Zwickau (durch E. Vongerichten und H. Matthes);
Bouzat, Prof. Albert, Universität, Rennes (Ille-et-Vilaine) (durch P. Jacobson und H. Jost);
Hatt, Dipl. techn. Chem. D., Eidgen. Chemiegebäude, Zürich
Hürlimann, stud. chem. H., Villa Sihlberg, Zürich II
Jaquet, Dipl. techn. Chem. D., Eidgen. Chemiegebäude, Zürich
} (durch R. Willstätter und F. P. Treadwell);

Friederici, Dr. Kurt, Hansastr. 9, Breslau (durch A. Stock und H. Schrader);

Leersum, Direktor P. van, Gouvernements Kinacnderneming, Bandoeng (Java)
Speck, J. van der, Nicolaas Beetsstraat 10^{bis}, Utrecht
(durch E. Cohen und P. van Romburgh);

Schwarzkopf, Ing.-Chem. Dr. Paul, Lützowstr. 102—104, Berlin W. (durch J. Lerch und H. Meyer);

Birnbräuer, Erich, Zehlendorferstr. 52, Gr. Lichterfelde-W.
Wutke, Joh., Urbanstr. 95, Berlin S. 59
Joachimoglu, Dr. med. G., Waitzstr. 29, Charlottenburg
Eisenhardt, Dr. med. W., Kaiserallee 15, Berlin W. 15
(durch E. Tiede und W. Traube);

Freytag, cand. phil. Paul, Greifenhagenerstr. 19, Berlin N. 58 (durch S. Gabriel und J. Colman).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage, 143. und 144. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim † und F. Peters. Heidelberg 1911.

773. Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge. Begründet von F. B. Ahrens. Herausgegeben von W. Herz. XVI. Band, 11/12. Heft. J. Fages y Virgili: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Stuttgart 1911.

1086. Bericht über die XXXI. ordentliche Hauptversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Produkte. Berlin 1911.

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1909. Heft 4. Braunschweig 1911.

2047. Publicazioni di G. Koerner, raccolte ed ordenate in occasione del 50. Anniversario della sua Laurea. Mailand 1910.

2048. Wichelhaus, H., Sulfurieren. Alkalischmelze der Sulfosäuren. Esterifizieren. Leipzig 1911.

2049. Czapek, Fr., Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena 1911.

2050. Backer, H. J., De Nitraminen en hunne electrochemische reductie tot Hydrazinen. Leiden 1911.

2051. Emich, F., Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden 1911.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

258. Paul Sabatier: Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chem. Gesellschaft am 13. Mai 1911.]

Messieurs.

Ma première parole doit être l'expression de ma gratitude pour le grand honneur qui m'est fait aujourd'hui par la Société Chimique Allemande, de faire entendre ma voix dans cette enceinte où les images de tant de savants illustres établissent en quelque manière une auréole de gloire, à cette place où tant de chimistes éminents sont venus apporter le résultat de leurs efforts.

Jamais, plus qu'en ce moment, je n'ai regretté ma connaissance insuffisante de la langue allemande: mais vous avez bien voulu me permettre de m'exprimer en français, et, de cette délicate attention, je dois encore vous remercier.

Je vais vous entretenir de la méthode générale d'hydrogénation directe par les métaux divisés que j'ai instituée depuis une dizaine d'années avec la collaboration de mes élèves, M. Senderens d'abord, puis M. Mailhe, et je vous parlerai aussi, parce qu'elle ne saurait être séparée de la première, de la méthode de déshydrogénation que j'ai fondée sur l'emploi des mêmes métaux.

Historique. — Je me bornerai à faire très brièvement l'historique de la question, car le sujet que j'ai à traiter ce soir réclame un temps assez long.

On connaissait depuis le commencement du XIX^e^ siècle (Davy, Doebereiner) l'activité catalytique du platine divisé, mousse ou noir; mais cette activité était utilisée surtout pour les réactions d'oxydation. Les hydrogénations accomplies avec son concours étaient fort peu nombreuses. On avait changé de la sorte les oxydes de l'azote en ammoniac; on savait que la combinaison de l'iode et de l'hydrogène est rendue facile par la présence de mousse de platine qui abaisse la température de réaction et accélère beaucoup sa vitesse. Il y a une quinzaine d'années, j'avais, avec M. Senderens, réalisé la fixation directe du peroxyde d'azote NO_2 sur divers métaux divisés issus de la réduction de leurs oxydes, cuivre, nickel, cobalt, fer, et obtenu ainsi de véritables combinaisons auxquelles j'avais donné le nom de métaux nitrés. Cette formation avait appelé l'attention de Moissan, qui,

se trouvant, avec son carbure de calcium, en possession d'un procédé commode de préparation de l'acétylène, songea à fixer ce gaz sur les mêmes métaux et institua en 1896, avec la collaboration de M. Moureu, des essais directs dans ce sens. La fixation n'eut pas lieu, mais ils constatèrent que l'acétylène dirigé à la température ordinaire sur le nickel, le cobalt, le fer récemment réduits, ainsi que sur le noir de platine, est décomposé avec incandescence du métal, dépôt volumineux de charbon, dégagement de gaz qu'ils crurent être de l'hydrogène, et production de carbures liquides qui leur semblèrent formés surtout de benzène, issu de l'action sur l'acétylène de la température atteinte, comme dans l'expérience classique de Berthelot. Quant à la cause du phénomène, Moissan l'attribua à une simple condensation physique du gaz dans les pores du métal, cette condensation amenant l'incandescence de ce dernier, et par suite la destruction pyrogénée de l'acétylène.

J'avoue que mes idées personnelles sur cette expérience furent tout autres: je pensai que le phénomène n'avait pas une cause physique, mais une cause chimique, et qu'il était la conséquence d'une formation temporaire instable. Voyant que Moissan ne continuait pas l'étude de cette curieuse réaction, je songeai à la reprendre, en m'adressant non pas à l'acétylène, mais à l'éthylène. Je dirigeai de l'éthylène sur du nickel, du cobalt, ou du fer réduits, maintenus vers 300°. Il se produit de la même manière une vive incandescence, ainsi qu'un dépôt abondant de charbon: mais je constatai que le gaz qui se dégage n'est pas de l'hydrogène pur et contient une forte proportion d'éthane. Celui-ci devait provenir d'une hydrogénation de l'éthylène non détruit, et cette hydrogénation avait sans doute été provoquée par le métal. Effectivement, si sur une colonne de nickel récemment réduit, on dirige un mélange d'éthylène et d'hydrogène, l'éthylène est changé en éthane. Le nickel divisé était ainsi désigné comme capable de provoquer une fixation directe d'hydrogène. Nous songeames de suite avec M. Senderens, à généraliser ce résultat, et nous essayames d'hydrogéner l'acétylène. Le succès fut complet: dès la température ordinaire, en présence d'un excés d'hydrogène, l'acétylène est totalement transformé en éthane, sans aucune destruction ni aucune formation accessoire. Le nickel ne se trouve d'ailleurs nullement modifié, et il peut continuer indéfiniment à provoquer la même réaction.

Ces expériences, effectuées en 1899, indiquaient donc le nickel récemment réduit de son oxyde comme un agent catalyseur d'hydrogénation. Le cobalt, le fer, le cuivre réduits, et aussi le platine divisé partagent plus ou moins cette aptitude. Nous avons cherché

à généraliser cette méthode, et nous nous sommes tout d'abord attaqués à une réaction d'hydrogénation particulièrement difficile, l'hydrogénation du benzène.

Réalisée sous pression dans le tube à acide iodhydrique, elle fournit un hydrocarbure que Berthelot prit pour le cyclohexane, et qui est en réalité le méthyl-cyclopentane, bouillant à 69°. Au contraire l'emploi du nickel nous conduisit, vers la fin de 1900, à une formation intégrale de cyclohexane, bouillant à 81°. C'était la consécration de la nouvelle méthode dont nous nous sommes appliqués pendant les années suivantes à enregistrer les succès décisifs dans un très grand nombre de cas.

Principe de la méthode. — L'application en est très simple. Il suffit de diriger les vapeurs de la substance en même temps que l'hydrogène, sur une colonne de métal catalyseur, noir de platine, ou bien nickel, cobalt, fer, cuivre, réduits de leurs oxydes dans le tube même où aura lieu la réaction, le métal étant maintenu à une température convenable, qui est parfois la température ordinaire, mais qui est généralement comprise entre 150° et 200°. Une température voisine de 180° est, très fréquemment, la plus convenable.

Des cinq métaux indiqués plus haut, le nickel est le plus actif, et avec le cobalt, le seul capable d'effectuer certaines hydrogénations, telles que celle du noyau benzénique; le cuivre est le moins puissant; le platine et le fer se rangent à côté du cuivre.

L'hydrogénation directe au contact de métaux divisés se trouvait donc être une méthode très facile à appliquer, n'exigeant habituellement qu'une surveillance minime, ne comportant aucun danger, et ayant presque toujours cet avantage important de fournir des rendements très élevés, parce qu'elle ne donne lieu qu'à de très faibles proportions de substances accessoires et ne détermine d'ordinaire aucune isomérisation des produits. Il n'en était pas ainsi avec les anciennes méthodes d'hydrogénation par voie humide, notamment avec le tube scellé à acide iodhydrique concentré, dont la pratique était d'ailleurs périlleuse et a souvent occasionné de terribles accidents. Ma nouvelle méthode n'eût-elle eu comme conséquence que l'abandon des tubes à acide iodhydrique, je me féliciterais de l'avoir créée.

Notre procédé a, dès son apparition, et bien avant que nous en ayons complété l'étude, été mis en oeuvre dans beaucoup de laboratoires de France et d'Europe, où de nombreux chimistes ont travaillé en même temps que nous, à étendre ses applications. A Paris MM. Darzens, Bouveault, Haller, Godchot, Brunel, Leroux, Breteau (ces quatres derniers dans le laboratoire de M. Jungfleisch), en Hollande MM. Eykman, van der Laan, en Italie MM. Padoa,

Carrasco, Ponti, en Suisse M. Willstaetter etc., ont obtenu de la sorte un grand nombre de résultats nouveaux.

Méthodes dérivées. — Les succès obtenus par notre méthode ont suggéré l'idée de la modifier dans plusieurs directions.

M. Ipatieff fait agir, sur la substance qui doit être transformée, l'hydrogène maintenu à la pression de plus de 100 atmosphères entre 250° et 400°, en présence d'oxyde de nickel, dont une partie est visiblemement réduite à l'état métallique aux températures atteintes.

M. Paal maintient le liquide à hydrogéner au contact d'une atmosphère d'hydrogène gazeux, en présence de platine ou de palladium colloïdal.

M. Willstaetter agite le liquide avec du noir de platine et l'hydrogène gazeux.

Ces divers procédés donnent fréquemment des résultats avantageux, et ont pu combler quelques lacunes de notre méthode d'hydrogénation directe par voie sèche.

Entre eux et ma méthode, il y a une différence essentielle. Cette dernière est caractérisée par l'extrême rapidité de l'hydrogénation: le temps très court que le mélange d'hydrogène et des vapeurs de la substance hydrogénable met à parcourir la longueur du tube occupée par le nickel, suffit pour réaliser la combinaison désirée. Dans le cas de l'hydrogénation de l'acétylène, quelques centimètres de nickel sont capables d'achever la réaction.

Au contraire dans les procédés des Paal, Willstaetter, Ipatieff, l'hydrogénation n'a lieu que lentement et est la conséquence d'un contact prolongé de la matière et de l'hydrogène avec le catalyseur. On conçoit qu'il puisse exister certaines réactions où le temps de passage du mélange sur le métal divisé soit trop court pour les produire: elles ne pourront pas être réalisées pratiquement par notre méthode, tandis q'elles le seront par les autres procédés. C'est peut-être la raison des insuccès que nous avons éprouvés pour l'hydrogénation de l'acide benzoïque ou de ses éthers.

Résultats obtenus par notre méthode. — Les résultats obtenus par l'application de notre méthode d'hydrogénation directe sont extrêmement nombreux, et il serait tout-à-fait impossible de les indiquer en détail dans le cadre de cette conférence. Je me bornerai à vous en donner une vue d'ensemble, en disant seulement quelques mots de ceux qui sont les plus importants.

Ces résultats peuvent être classés en quatre groupes [1]):

[1]) Dans les tableaux qui suivent, la lettre S placée à la suite d'un résultat, indique qu'il a été obtenu par moi, avec la collaboration de M. Senderens ou de M. Mailhe.

1°. Un premier cas doit être mis à part: il correspond à une simple réduction, avec production d'eau, sans fixation d'hydrogène. C'est celui de l'oxyde azoteux N_2O, ramené à l'état d'azote, soit par le platine divisé (Doebereiner), soit par les métaux réduits (S).

2°. Un groupe beaucoup plus important comprend les réductions effectuées avec fixation simultanée d'hydrogène. On peut les considérer comme de véritables substitutions de l'hydrogène à l'oxygène ou aux halogènes (chlore, brome). Le tableau A réunit les résultats de ce groupe.

Tableau A.

Hydrogénations par substitution.

1°. Avec formation d'eau.

Oxyde azotique	Ammoniac (Faraday, S)
Peroxyde d'azote	Ammoniac (Kuhlmann, S)
Dérivés nitrés gras ou aromatiques	Amines (S)
Ethers nitreux	Amines (Gaudion)
Oximes grasses ou aromatiques	Amines (Mailhe)
Amides forméniques	Amines (Mailhe)
Acétylacétate d'éthyle	Butyrate d'éthyle (S)
Cétones aromatiques	Hydrocarbures (Darzens)
Diones aromatiques	Hydrocarbures (S)
Anhydride phtalique	Phtalide (Godchot)
Phénol et homologues, au dessus de 250°	Hydrocarbures (S)
Diphénols, au dessus de 250°	Phénol, puis carbures (S)
Alcool furfurolique	Méthylfurfurane (Padoa et Ponti)
Oxyde de carbone	Méthane (S)
Anhydride carbonique	Méthane (S)

2°. Avec formation d'hydracide.

Chlorobenzènes et homologues	Benzène et homologues (S)
Bromobenzènes et homologues	Benzène et homologues (S).

Toutes ces réductions sont généralement faciles à accomplir, et sauf dans le cas particulier très important des oxydes du carbone, elles peuvent être réalisées par les divers métaux actifs, par le cuivre comme par le nickel.

La formation d'ammoniac à partir de l'oxyde azotique ou du peroxyde d'azote est très aisée à obtenir avec les métaux réduits, comme avec le platine divisé. Il en est de même de la production des amines à partir des dérivés nitrés: le cuivre permet de passer

très commodément sans aucune complication du nitrobenzène à l'aniline.

Une réaction singulière et inattendue est celle qu'ont donnée les éthers nitreux. On trouve indiqué dans tous les traités de Chimie organique, et j'avais moi-même l'habitude d'enseigner qu'une distinction fondamentale entre les dérivés nitrés des hydrocarbures et leurs isomères, les éthers nitreux, résulte de leur hydrogénation, les dérivés nitrés donnant régulièrement des amines, tandis que celle des éthers nitreux n'a pas lieu ou fournit de l'ammoniac. Un de mes élèves, M. Gaudion, a eu l'idée de soumettre les éthers nitreux à l'hydrogénation directe sur le nickel ou sur le cuivre, et il a trouvé qu'ils se transforment régulièrement en amines, exactement comme leurs isomères, les dérivés nitrés forméniques.

L'hydrogénation des oximes a fourni à mon élève, M. Mailhe, une production facile des amines correspondantes, les amines primaires donnant toujours lieu, par suite d'une action spéciale du métal, à une formation importante d'amines secondaires, qui se trouvent être en réalité le produit dominant de la réaction. Une conséquence importante est que l'on peut ainsi arriver aisément aux amines secondaires des alcools secondaires, qui jusqu'à présent n'avaient été obtenues que très rarement et demeuraient à peu près inconnues.

La plus intéressante des réactions de ce groupe est l'hydrogénation directe des oxydes du carbone. Lorsque j'ai appliqué ma méthode à l'oxyde de carbone, j'espérais que la molécule de ce corps se complèterait purement et simplement par fixation d'hydrogène et fournirait l'aldéhyde méthylique, qui dans ces conditions se changerait elle-même en alcool méthylique. Le résultat, quoique fort intéressant, a été moins avantageux, puisqu'il y a substitution et formation de méthane. C'est là une réaction facile à effectuer et capable d'applications industrielles; mais elle est l'apanage exclusif du nickel et de son succédané, le cobalt, et elle ne peut être accomplie ni par le platine, ni par le fer ou le cuivre.

L'anhydride carbonique subit à une température un peu plus haute, au dessus de 300°, la même transformation avec non moins de facilité.

3°. J'ai rangé dans un autre groupe les réactions qui correspondent à une fixation d'hydrogène par addition sur les molécules où existent des liaisons multiples entre deux atomes. Elles sont indiquées dans le tableau B, où je les ai classées d'après la nature des doubles liaisons qui sont atteintes.

Tableau B.

Additions d'hydrogène.

1°. Double liaison éthylénique [$C = C$ fixe H_2].

Carbures éthyléniques (S)

Styrolène (S)

Alcools { allylique (S) ; linalol, géraniol (Enklaar)

Ethers-sels gras et aromatiques (Darzens)

Oxydes { allylique (S) ; isosafrol (Henrard)

Aldéhyde allylique (S)

Cétones { Oxyde de mésityle (Darzens, S) ; Phorone (S) ; Pulégone (Haller et Martine) ; Méthylhepténone (Bodroux)

Acides { crotonique (S) ; oléique (S).

2°. Triple liaison acétylénique [$C \equiv C$ fixe H_2 ou H_4].

Carbures acétyléniques gras ou aromatiques (S).

3°. Carbylamines [$N = C <$ fixe H_4].

Carbylamines grasses . . . . Amines secondaires (S)

[Carbimides forméniques . . . . id. (S)].

4°. Nitriles [$C \equiv N$ fixe H_4].

Nitriles gras ou aromatiques . . . . . . Amines (S, Aloy et Frébault).

5°. Double liaison $C = O$ fixe H_2.

Aldéhydes grasses ou aromatiques . . Alcools primaires (S)

Cétones grasses ou cycloforméniques . . Alcools secondaires (S).

Quinones . . . . Diphénols (S).

6°. Noyau aromatique (fixe H_6 en cyclohexaniques).

Hydrocarbures { Benzène et homologues (S) ; Diphénylméthane (Eykman) ; Triphénylméthane (Godchot) ; Diphényle (Eykman)

Phénols { Phénol, crésols, xylénols (S) ; Thymol, carvacrol (Brunel) ; Diphénols (S) ; Pyrogallol (S)

Oxydes, Anisol et homologues (S)

Amines { Aniline et homologues (S) ; Benzylamine (S)

Acides { Tétrahydrobenzoïque (fixe H_2) (Darzens) ; Cyclohexène-acétique id. id.

7°. Noyaux variés à liaisons multiples.

Cyclobutène (Willstaetter)
Cyclooctadiène (Willstaetter)
Naphthalène (S, Leroux)
Naphthol α (Leroux)
Anthracène (Godchot)
Acénaphthène (S)
Phénanthrène (Breteau)
Fluorène (Schmidt et Metzger)
Limonène (S)
Pinène (S)
Camphène (S)
Pyrrol (Padoa)
Méthylfurfurane (Padoa et Ponti)
Quinoléine (Darzens).

La double liaison éthylénique est très facilement atteinte par l'hydrogénation directe sur les métaux divisés: tous les métaux catalyseurs, le cuivre comme le nickel, sont capables d'effectuer ce travail, quelles que soient les fonctions chimiques existant dans la molécule. La fixation d'hydrogène a lieu sans altération de la fonction alcoolique, par exemple dans l'alcool allylique qui est changé tout entier en alcool propylique. Dans les cétones éthyléniques, telles que l'oxyde de mésityle, la fixation d'hydrogène sur la double liaison est assez rapide pour que la fonction cétonique demeure intacte, et les éthers-sels des acides éthyléniques se saturent d'hydrogène sans donner lieu à aucun dédoublement.

On aurait pu penser que la fonction acide ne pourrait traverser sans être atteinte la réaction d'hydrogénation: celle-ci a pourtant lieu sans difficulté et sans aucun dommage pour le métal catalyseur, par exemple avec l'acide oléïque qui est changé en acide stéarique. Comme dans la vie de certains tissus animaux, l'organe actif se trouve en quelque manière protégé par sa fonction.

L'hydrogénation directe est encore plus aisée pour la triple liaison acétylénique: j'ai déjà dit que l'acétylène est atteint sur le nickel, dès la température ordinaire; il est transformé selon les proportions d'hydrogène, soit en éthylène, soit en éthane.

L'application de la méthode aux carbylamines a vérifié pour ces composés la constitution qui leur avait été assignée par M. Armand Gautier. Les méthodes anciennes d'hydrogénation par voie humide donnaient lieu surtout à l'hydratation et au dédoublement de ces corps. Notre procédé conduit au contraire à les transformer régulièrement en amines secondaires méthylées.

Nous devons aussi rattacher à cette réaction celle que fournissent les carbimides ou isocyanates forméniques, pour lesquels le groupe N = CO se trouve être à la fois l'objet d'une fixation d'hydrogène sur la double liaison et d'une substitution de H_2 à l'atome d'oxygène, conduisant au même résultat que les carbylamines.

L'hydrogénation directe des nitriles, réalisable sur le nickel ou sur le cuivre, fournit un moyen commode d'arriver aux amines de même rang, et il convient de faire observer qu'en vertu des actions spéciales que nous avons signalées tout à l'heure, l'amine secondaire est le produit le plus abondant.

La transformation des aldéhydes en général, ainsi que des cétones grasses ou cycloforméniques, en alcools correspondants, par fixation directe d'hydrogène est facile à réaliser sans aucune perturbation et peut donner lieu à des applications pratiques fort importantes. Je me bornerai à vous signaler la préparation commode et peu couteuse de l'alcool isopropylique à partir de la propanone ou acétone ordinaire. La méthode ancienne basée sur l'emploi du sodium ou de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, ne donnait qu'un faible rendement en alcool à cause d'une production considérable de pinacone. Sur le nickel au dessous de 180°, l'hydrogène ne fournit que l'alcool.

L'hydrogénation directe du noyau aromatique est, sans contredit, le plus important des travaux que notre méthode est capable d'accomplir: c'est ce qu'on pourrait appeler le clou du procédé. Le cuivre ou le platine ne conviennent pas pour l'effectuer; mais avec le nickel, vers 180°, on peut le réaliser aisément, sans qu'il y ait isomérisation, ni, en général, formation de substances accessoires, par conséquent avec un très bon rendement.

Je réalise ici sous vos yeux la transformation capitale du benzène en cyclohexane. En ce moment le tube à nickel est parcouru par un courant régulier d'hydrogène que je recueille à la sortie dans une éprouvette, afin que vous puissiez vous rendre compte de sa vitesse. Si dans le tube vertical je verse du benzène, dont les vapeurs se mélangent à l'hydrogène qui entre dans le tube, aussitôt l'hydrogénation a lieu et se traduit par un arrêt à peu près complet du gaz qui sort de l'appareil. Le liquide condensé dans un tube refroidi ne donne plus lieu qu'à une attaque insignifiante avec le mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, tandis que le benzène est violemment dissous en dégageant d'abondantes vapeurs rouges. C'est du cyclohexane à peu près pur.

La même réaction est accomplie avec les hydrocarbures homologues du benzène, même ceux très complexes, tels que le diméthyl-

isobutylbenzène. Elle s'applique plus facilement encore à la fixation de six atomes d'hydrogène, sur le phénol ordinaire, sur les crésols, sur le thymol, etc., et nous sommes parvenus à la réaliser, quoique avec plus de difficultés, pour la pyrocatéchine, pour l'hydroquinone, et le pyrogallol.

L'aniline soumise de la sorte à l'hydrogénation directe sur le nickel, fournit la cyclohexylamine, identique à celle que Baeyer avait obtenue autrefois par une autre voie: elle est accompagnée de la dicyclohexylamine, et aussi d'une autre amine secondaire également nouvelle, la cyclohexylaniline issue d'une déshydrogénation partielle de la précédente.

La méthode d'hydrogénation directe fournit donc un moyen simple et commode d'atteindre les principaux composés de la série cyclohexanique, qui n'avaient pu jusqu'à présent être obtenus pour la plupart que par une voie compliquée: elle ouvre ainsi à l'investigation de larges champs nouveaux.

Pourtant nous n'avons pu réussir à réaliser la fixation de H_6 sur l'acide benzoïque, fixation qui avait précisément pu être atteinte par l'emploi de l'acide iodhydrique. Le résultat a été également négatif pour ses éthers, bien que je me sois entouré des précautions les plus minutieuses pour écarter toutes les impuretés capables d'empêcher la réaction, et pour maintenir la température la plus convenable. Le procédé d'Ipatieff permet au contraire d'effectuer ce travail. Sans doute la fixation est trop lente pour pouvoir être obtenue pas notre méthode.

L'hydrogénation sur le nickel a donné généralement des résultats excellents vis-à-vis des noyaux à liaisons multiples plus ou moins complexes. Le naphtalène, le naphtol α peuvent fixer jusqu'à 10 atomes d'hydrogène, l'acénaphtène en prend seulement 4. L'anthracène en reçoit de 4 à 14 selon la température. Le fluorène à 150° en fixe 10.

L'application aux terpènes a vérifié les idées que nous avons sur la constitution de ces corps grâce aux beaux travaux de M. Wallach. Les terpènes tétravalents fixent 4 atomes d'hydrogène; ainsi le limonène fournit le menthane. Les terpènes divalents, pinène, camphène, ne peuvent recervoir que deux atomes d'hydrogène.

La quinoléine fixe quatre atomes d'hydrogène du côté pyridique de son noyau; pourtant, nous ne sommes pas parvenus à réaliser une fixation sur la pyridine elle-même, où l'hydrogénation conduit à l'ouverture du cycle et fournit de l'amylamine.

4°. Parfois le métal catalyseur, surtout le nickel, exerce sur les molécules une action dédoublante plus ou moins intense: alors l'hydrogénation porte non seulement sur le corps primitif, mais aussi sur les

tronçons qui résultent de sa scission. J'ai réuni dans un dernier groupe les divers cas qui se rattachent à ce mécanisme et dont les principaux sont indiqués dans le tableau C.

Tableau C.

Hydrogénations avec dédoublements.

Acetylène	à 200°, pétroles d'Amérique (S) après incandescence, pétrole du Caucase (S) avec incandescence, pétroles mixtes (S)
Benzène > 300°	Méthane (S)
Carbures aromatiques	égrènent chaines latérales (S)
Anhydrides d'acides	Acides et alcools (S)
Oxydes forméniques	Hydrocarbures et alcools (S)
Aniline et homologues > 300°	Hydrocarbures et ammoniac (S)
Benzylamine > 350°	Hydrocarbure et ammoniac (S)
Naphthylamines > 350°	idem (S)
Azobenzène	Aniline (S)
Phénylhydrazine	Aniline et ammoniac (S)
Indol	Méthane et toluidine *o* (Carrasco et Padoa).

L'un des cas les plus intéressants et les plus féconds est celui de l'acétylène. J'ai déjà dit que l'hydrogénation sur le nickel réalisée au voisinage de la température ordinaire le transforme en éthane, sans aucune formation accessoire appréciable. Mais si on élève la température au dessus de 200°, il se produit, en même temps que l'éthane, du méthane et une certaine proportion d'un liquide composé de carbures forméniques supérieurs, que sa fluorescence, son odeur, sa densité comme sa constitution chimique rapprochent des pétroles de Pensylvanie. Le nickel divisé a provoqué la scission de la molécule d'acétylène en groupes isolés CH, que l'hydrogénation a partiellement changés en groupes CH_2, CH_3, et ces divers résidus, ainsi engendrés simultanément, s'unissent en hydrocarbures arborescents identiques à ceux du pétrole d'Amérique.

Mais nous avons pu aussi, en faisant varier les conditions de la réaction, obtenir les pétroles du Caucase, ou même les pétroles mixtes, tels que ceux de Galicie, ou de Roumanie.

Si l'acétylène arrive seul sur le nickel, il donne lieu à une incandescence qui le détruit partiellement en charbon et hydrogène, et en partie le transforme en carbures aromatiques, benzène et homologues qui peuvent, sous l'action du nickel placé plus loin, être complétés par l'hydrogène issu du dédoublement et transformés en carbures cyloforméniques, et cette transformation pourra devenir complète si, au delà du point d'incandescence, on introduit un excès d'hydrogène. En opérant de la sorte, on recueille assez abondamment un liquide

tout-à-fait semblable par sa composition et ses propriétés au pétrole de Bakou.

Veut-on obtenir un pétrole mixte renfermant à la fois des carbures forméniques et cycloforméniques, il suffit de mélanger à l'acétylène avant l'incandescence une certaine proportion d'hydrogène: le liquide condensé ressemble alors aux pétroles Roumains.

En maintenant au voisinage de 300°, la colonne de nickel destinée à hydrogéner les produits de l'incandescence, les carbures cycloforméniques ne se font qu'avec difficulté et demeurent accompagnés de carbures aromatiques, comme dans les pétroles de Galicie. J'ai déduit de ces résultats une théorie de la formation des pétroles naturels. Je sais quelles objections très sérieuses peuvent lui être opposées. On ne peut pourtant méconnaître qu'elle a l'avantage d'expliquer facilement la diversité des produits, tout en leur attribuant une origine à peu près identique.

Possibilité d'accomplir l'hydrogénation en plusieurs étapes. — L'examen rapide que je viens de faire, des résultats obtenus par la méthode d'hydrogénation directe, montre combien ces résultats sont nombreux et variés. La possibilité de se servir de métaux catalyseurs d'activités inégales, allant de celle du nickel à celle du cuivre, et de varier les températures de réaction ou la proportion d'hydrogène, permet de sérier en quelque manière les travaux accomplis sur une même molécule. Les plus faciles à réaliser, tels que la réduction du groupe nitré ou la fixation d'hydrogène sur la double liaison éthylénique, seront effectués tout d'abord. La transformation des aldéhydes ou cétones en alcools ne sera produite qu'en second lieu, mais avant l'hydrogénation du noyau aromatique, qui est l'opération la plus difficile, d'ailleurs réservée au nickel, et ne peut être accomplie que dans un intervalle assez étroit de températures.

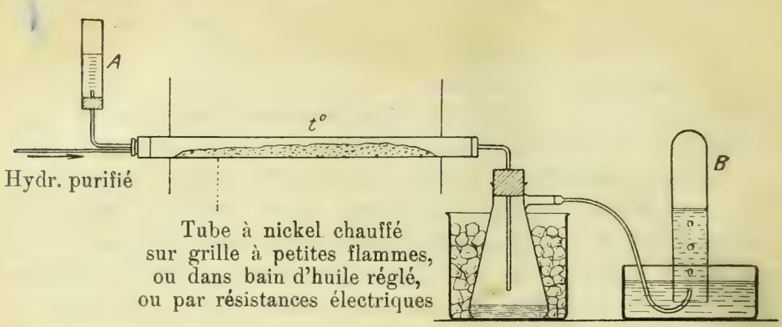
Ainsi MM. Haller et Martine, en soumettant la pulégone à une hydrogénation rapide, y ont seulement supprimé la double liaison et ont préparé la pulégomenthone, puis en opérant sur cette dernière avec une proportion plus élevée d'hydrogène, ils l'ont changée en pulégomenthol.

Le nitrobenzène hydrogéné sur le cuivre ne peut donner que de l'aniline, qui, sur le nickel à 180°, fournira ensuite de la cyclohexylamine.

Technique de la méthode. — Je n'insisterai pas sur la technique de la méthode. L'appareil figuré sur le tableau, donne une représentation schématique suffisante du dispositif très simple qui peut être employé dans le cas le plus fréquent où l'on a affaire à un liquide.

A dispositif permettant l'afflux régulière du liquide à l'entrée du tube à nickel.

B éprouvette sur l'eau, où on reçoit l'hydrogène, dont la vitesse permet d'apprécier la marche de la réaction.



Préparation du métal. — Le métal catalyseur doit être préparé tout d'abord par réduction de l'oxyde dans le tube même où aura lieu l'hydrogénation; mais son activité est très inégale selon la nature de l'oxyde et les conditions de sa réduction. Le métal, quel qu'il soit, est d'autant plus actif que sa surface est plus grande, par conséquent qu'il provient d'un oxyde plus léger et a été réduit à température plus basse.

Le nickel réduit au rouge vif, n'est plus pyrophorique, et il est à peu près inerte comme catalyseur. Au contraire celui qui provient de l'hydrate précipité du nitrate, séché, et réduit au dessous de 300°, possède une activité excessive, en même temps qu'une altérabilité maxima. On pourrait le comparer à un cheval fougueux, délicat, difficile à maitriser, et incapable de fournir un long travail. Appliqué au phénol, il dépasse le cyclohexanol, et le change en cyclohexane.

On obtient un métal de bon usage en dissolvant dans l'acide nitrique pur les cubes de nickel du commerce, calcinant au rouge sombre le nitrate, et réduisant lentement l'oxyde obtenu au voisinage de 300°. Nous avons vu souvent un tel métal maintenir pendant plus d'un mois son activité catalytique, sans affaiblissement notable.

Des différences analogues, quoique moins accusées, se rencontrent aussi pour le cuivre.

Conditions indispensables au succès de la méthode. — Fréquemment ceux qui ont essayé de mettre en oeuvre notre méthode ont éprouvé tout d'abord des insuccès qui les ont parfois découragés. C'est qu'ils ne s'étaient pas suffisamment appliqués à remplir deux conditions absolument essentielles, la pureté des produits et une température convenable pour la réaction.

Les métaux catalyseurs peuvent être justement comparés à des ferments, et comme pour les ferments vivants, il suffit souvent de doses infinitésimales de certaines substances pour en atténuer, puis en supprimer l'activité fonctionnelle. Le soufre, le chlore, le brome, l'iode, figurent parmi ces poisons dont la présence doit être absolument évitée, soit dans le nickel lui-même, soit dans l'hydrogène, soit dans la matière soumise à l'hydrogénation.

Le nickel fourni par l'oxyde précipité du chlorure, est défectueux et incapable d'accomplir les travaux difficiles.

L'hydrogène préparé par électrolyse possède habituellement une pureté suffisante: mais quand on le produit par l'action du zinc sur les acides, il est indispensable de la purifier soigneusement, et il suffit pour cela de le faire passer sur une colonne de tournure de cuivre maintenue au rouge sombre, suivie d'un tube de potasse caustique un peu humide.

Les substances soumises à l'hydrogénation contiennent souvent des traces d'impuretés suffisantes pour tuer le métal. Le benzène qui n'est pas absolument privé de thiophène, refuse de se transformer en cyclohexane. Une proportion infime de brome rend le phénol inapte à être changé en cyclohexanol. Je puis ajouter un exemple personnel tout récent. A diverses reprises, soit avec M. Senderens, soit avec M. Mailhe, j'avais vainement essayé de fixer six atomes d'hydrogène sur la benzylamine. Je pensai que ces insuccès provenaient de traces de matières existant dans les benzylamines pures qui m'avaient été fournies. Ayant découvert avec M. Mailhe une nouvelle méthode de synthèse des amines, par action de l'ammoniac sur les alcools en présence d'oxyde de thorium, j'ai appliqué le procédé à l'alcool benzylique, et la benzylamine ainsi préparée a pu être hydrogénée régulièrement et changée en hexahydrobenzylamine.

Une condition non moins importante est le maintien d'une température convenable dans le tube à métal. Une hydrogénation déterminée ne peut être effectuée que dans un intervalle bien défini de températures: si on opère plus bas, la réaction n'a pas lieu; si on chauffe plus haut, ou même si localement certains points du tube sont trop chauffés, la réaction positive est remplacée par la réaction inverse qui maintient le produit primitif.

Les hydrogénations faciles cont celles où l'on dispose d'un très large intervalle de températures, par exemple le complément de la double liaison éthylénique, la réduction des groupes nitrés. Les plus difficiles sont celles où l'intervalle utile est très étroit, par exemple l'hydrogénation du noyau aromatique, surtout dans le cas des diphénols ou du pyrogallol.

Même les gens les mieux portants vieillissent, c'est-à-dire s'affaiblissent, et finissent par mourir. Il en est de même des métaux catalyseurs. Quelque soin que l'on puisse mettre à écarter toute matière toxique, des traces finissent à la longue par leur arriver. D'ailleurs, par le fait de la réaction elle-même, de petites doses de produits goudronneux ou charbonneux finissent par s'accumuler sur les surfaces actives et, gênant leur contact avec les vapeurs et avec l'hydrogène, rendent de plus en plus lente la réaction qu'elles doivent accomplir. Ces formations sont d'autant plus rapides que le métal est plus fougueux, et c'est pour cela que les nickels trop actifs s'affaiblissent très vite.

Théorie de l'hydrogénation par catalyse. — J'explique l'hydrogénation sur les métaux divisés par la formation rapide d'un hydrure instable fourni directement par l'hydrogène gazeux sur la surface du métal. L'hydrure ainsi engendré est aisément dissociable, et s'il est mis au contact de substances capables d'utiliser de l'hydrogène, il le leur fournit très rapidement, régénérant le métal qui peut de nouveau former l'hydrure et recommencer indéfiniment les mêmes réactions.

On pourrait exprimer cela en disant que par son passage sur la surface du métal, l'hydrogène est devenu atomique, et par suite capable d'effectuer ce que la molécule d'hydrogène gazeux ne peut réaliser.

Mais l'impossibilité bien établie d'effectuer tous les travaux d'hydrogénation avec n'importe quel métal catalyseur conduit à penser qu'il existe pour le nickel plusieurs stades de combinaison avec l'hydrogène. Le nickel un peu intoxiqué ne pourrait fournir qu'un premier hydrure, comparable à celui du cuivre et, capable d'agir sur les groupes nitrés ou sur la double liaison éthylénique. Seul le nickel sain et réduit à température modérée pourrait former un perhydrure capable d'hydrogéner le noyau aromatique.

Méthode de déshydrogénation. — Si cette conception est légitime, nous pouvons en prévoir une conséquence capitale. Les métaux catalyseurs, nickel, cuivre etc. doivent pouvoir prendre de l'hydrogène non seulement à l'hydrogène libre, mais encore aux matières capables de céder de l'hydrogène et, par conséquent, ils devront être des catalyseurs de déshydrogénation. C'est ce que l'expérience a vérifié, et j'ai été ainsi conduit à instituer par l'emploi des mêmes métaux une méthode générale de déshydrogénation, inverse de celle que je viens de décrire. J'en mets un exemple sous vos yeux.

Sur une colonne de cuivre divisé, maintenue vers 250°, nous dirigeons les vapeurs d'alcool isobutylique: il se produit un dégagement régulier d'hydrogène pur, et nous condensons un mélange

d'alcool non transformé et d'aldéhyde isobutylique, faciles à séparer par distillation. Comme vous le voyez, la présence d'aldéhyde est immédiatement indiquée par le réactif de Caro, qui se colore en rose très intense. Il y a purement et simplement déshydrogénation de l'alcool primaire par le cuivre: c'est la réalisation expérimentale très nette de la définition didactique des aldéhydes, alcools déshydrogénés. De la même manière, les alcools secondaires sont, avec une facilité encore plus grande, changés en cétones.

Il convient d'observer que le même catalyseur serait capable d'effectuer la réaction inverse, hydrogénation de l'aldéhyde ou de la cétone avec retour à l'alcool. La réaction est donc généralement limitée, mais la formation d'aldéhyde ou de cétone est très élevée, si on opère avec le cuivre au dessus de 250° ou 300°, parce que l'hydrogène dégagé est immédiatement éliminé du système; on conçoit aussi que le rendement sera amélioré en le faisant disparaitre très vite, ce qui a lieu quand on effectue la réaction sous pression réduite, ainsi que l'a indiqué Bouveault. On arrive ainsi pratiquement à des préparations très avantageuses comme rendement: ainsi le géraniol est changé en citral, le bornéol en camphre.

La déshydrogénation directe des alcools primaires ou secondaires n'est pas la seule qui puisse être effectuée par les métaux catalyseurs. Le tableau D groupe les déshydrogénations les plus importantes qui ont été effectuées par cette méthode.

Tableau D.

Déshydrogénations.

Hydrocycles	Cycles primitifs
Cyclohexane et homologues (S)	
Cyclohexanol et homologues (S)	
Cyclohexandiols et cyclohexantriols (S)	
Tetrahydrobenzène > 250° (Padoa)	
Hydrures de naphthalène > 300° (Godchot)	
Hydrures de phénanthrène > 280° (Padoa)	
Hydrures de fluorène > 250° (Padóa)	
Pipéridine (Ciamician)	
Carbures forméniques > 350°.	Charbon et carbures (S)
Carbures éthyléniques	id. (S)
Carbures acétyléniques	id. (S)
Alcools primaires	Aldéhydes (S)
Géraniol	Citral (Bouveault)
Alcools secondaires	Cétones (S)
Benzhydrol	Benzophénone (Knoevenagel)
Acyloïnes	Dicétones (Bouveault et Locquin)
Bornéol	Camphre (S).

D'une façon tout à fait générale les hydrocycles tendent à revenir aux cycles primitifs qui les fournissent par fixation d'hydrogène. Le cyclohexanol et ses homologues reviennent, en présence du nickel au dessus de 350°, à l'état de phénols, la cyclohexylamine à l'état d'aniline. Parfois le départ d'hydrogène peut être progressif et devenir de plus en plus important à mesure que la température s'élève. Ainsi sur le nickel, le dodécahydrure d'anthracène perd 6 atomes d'hydrogène à 200°; il en perd 8 à 260°, et revient à l'état d'anthracène au dessus de 310°.

Ciamician a trouvé qu'à 300°, au contact de nickel, la pipéridine régénère la pyridine; la réaction est, dans ce cas, d'autant plus aisée que, comme je l'ai déjà signalé, la pyridine ne peut subir utilement l'hydrogénation directe.

Les carbures forméniques eux-mêmes n'échappeut pas à l'action déshydrogénante des métaux: mais celle-ci ne s'exerce que plus haut au dessus de 350° ou 400°, donnant lieu à séparation de charbon et à production d'hydrocarbures plus simples saturés ou non. J'ai pu réaliser une méthode avantageuse de transformation des pétroles lampants en essences, en dissociant leurs vapeurs au rouge sombre par les métaux divisés et soumettant ensuite à l'hydrogénation sur le nickel les liquides obtenus.

Avantages de la théorie admise pour la catalyse. — C'est donc par mes idées préconçues sur l'existence d'hydrures temporaires instables formés par les métaux catalyseurs que j'ai été conduit à la méthode de déshydrogénation. C'est une idée théorique analogue qui m'a guidé dans les travaux que je poursuis depuis quelque temps avec mon élève M. Mailhe, sur la catalyse des alcools au contact de certains oxydes métalliques, oxyde de thorium, alumine, oxyde titanique, etc.

M. Gregorieff, puis M. Ipatieff avaient indiqué que l'alumine permet de dédoubler facilement au dessus de 300° les alcools primaires en carbures éthyléniques correspondants. La réaction est produite sous vos yeux avec l'alcool isobutylique: il se produit un dégagement régulier d'isobutylène, facile à caractériser par sa combinaison immédiate avec le brome, et par la flamme très fuligineuse que fournit sa combustion.

Voilà donc devant vous deux appareils identiques, où le même alcool isobutylique subit à la même température deux dédoublements catalytiques tout à fait différents, sur le cuivre en aldéhyde et hydrogène (sans isobutylène), sur l'alumine en eau et isobutylène (sans hydrogène). La nature du catalyseur change absolument le phénomène, et cela ne me parait explicable que par la différence qui

existe entre les composés instables produits par les deux catalyseurs. D'un côté, j'admets qu'il se forme un hydrure du métal, de l'autre, que l'alcool se combine par addition avec l'oxyde pour donner une sorte d'éther-sel que la chaleur scinde de suite en eau, carbure éthylénique et oxyde régénéré.

S'il en est ainsi, cette espèce d'éther-sel sera susceptible de réagir chimiquement sur divers corps mis en sa présence. L'expérience a pleinement vérifié mes prévisions: au contact d'oxyde de thorium, les vapeurs des alcools réagissent directement sur l'acide sulfhydrique pour donner des thiols, sur le gaz ammoniac pour engendrer des amines, sur les phénols pour fournir des oxydes mixtes, sur les acides forméniques pour produire les éthers-sels de ces acides.

Cette idée d'une combinaison temporaire instable a été le phare directeur de toutes mes recherches sur la catalyse. Sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés inattendues se lèveront plus puissantes, mais les faits qu'elle a indiqués demeureront acquis.

Mon savant compatriote, le mathématicien Poincaré a écrit ce précepte que je répète volontiers parce que je le trouve profondément vrai: »Une théorie est bonne tant qu'elle est utile.« Les théories passent comme les hommes, les faits restent.

Mon ambition sera pleinement satisfaite, si dans les travaux successifs dont je viens de vous exposer le développement, j'ai pu apporter au progrès de la Chimie une contribution utile, capable de devenir le point de départ de nouveaux efforts.

Je n'ai plus, Messieurs, qu'à remplir l'agréable devoir de vous remercier de l'aimable attention que vous m'avez accordée avec tant de complaisance.

---

259. A. Hantzsch: Widerlegung von E. Biilmanns Auffassung der Homochromisomerie als Polymorphie.

(Eingegangen am 24. Juni 1911.)

Als Homochromisomerie habe ich eine neue Isomerie bezeichnet, die sich durch optische Identität der betr. Isomeren charakterisiert und somit das optische Gegenstück zur Chromoisomerie darstellt[1]).

Hr. Biilmann glaubt nun auf Grund einiger Impfversuche mit den beiden homochromisomeren Methylphenylpikramiden und ihrer hierdurch nachgewiesenen wechselseitigen Überführbarkeit sowie mit Hilfe von sehr ausführlichen theoretischen Betrachtungen einen nach

[1]) B. **43**, 1651 [1910].

seiner Meinung gültigen Beweis dafür zu erbringen, daß »die von Hantzsch behauptete neue Isomerieart bis auf weiteres nur als Polymorphie anzusehen ist«[1]). Diese Behauptung ist jedoch, wie einwandfrei gezeigt werden kann, nur ein Beweis dafür, daß Hr. Biilmann vom wesentlichen Inhalt meiner Arbeiten über Homochromisomerie, deren Ergebnis er annulliert zu haben glaubt, keine Kenntnis genommen hat.

Als Homochromisomere habe ich bisher folgende Stoffe nachgewiesen:

Erstens die isomeren Chlortoluchinonoxime und ihre Salze. Da deren Verschiedenheit nach allgemein geteilter Auffassung auf Stereoisomerie beruht, kommt Polymorphie überhaupt nicht in Frage. Daß Hr. Biilmann diese Tatsache, die allein schon zur Widerlegung seiner Auffassung von der Homochromisomerie als Polymorphie genügt, nicht bemerkt hat, ist um so erstaunlicher, als sie in derselben Abhandlung wie die von ihm angegriffene Homochromisomerie der Methylphenylpikramide enthalten ist[2]).

Zweitens sind nach meinen Versuchen homochromisomer die von Willstätter entdeckten isomeren Azophenole in Lösung[3]). Von denselben ist im festen Zustande das eine rot, das andere grün. Ihre Lösungen sind optisch identisch, enthalten aber sicher nicht identische oder polymorphe Stoffe, da die Lösung des roten Azophenols stets wieder das rote, die des grünen Azophenols stets wieder das grüne Azophenol regeneriert, und da beide nur sehr schwierig in einander umgelagert werden können. Die festen Azophenole sind also Chromoisomere, liefern aber wie alle Chromoisomere optisch identische Lösungen. Danach erfolgt beim Lösungsvorgang notwendig eine Isomerisation. Das eine chromoisomere, und zwar das grüne Azophenol geht hierbei in ein (nur in Lösung existierendes) rotes Azophenol über, das dem auch im festen Zustand stabilen roten Azophenol homochromisomer ist[4]). Jedenfalls ist aber Hrn. Biilmanns Behauptung, daß Homochromisomerie vorläufig nur eine Polymorphie sei, auch für die Azophenole unrichtig.

Drittens sind nach meinen Arbeiten[5]) verschiedene Nitroaniline als Homochromisomere anzusehen. Bei diesen liegen die Verhältnisse allerdings etwas anders. Da sich Hr. Biilmann nur mit diesen befaßt, könnte sich seine Behauptung, daß die Homochromisomerie

---

[1]) B. **44**, 827 [1911]. [2]) B. **43**, 1656 [1910]. [3]) B. **43**, 2512 [1910].

[4]) Natürlich könnte es sich hierbei auch um partielle Isomerisation der beiden festen Chromoisomeren und in Lösung um Gleichgewichte zweier Paare von Homochromisomeren (je zwei roten und grünen Formen) handeln.

[5]) B. **43**, 1651, 1662 [1910].

vorläufig nur als Polymorphie zu betrachten sei, höchstens auf diesen dritten Fall beziehen — was von ihm freilich mit keinem Worte angedeutet worden ist. Die Homochromisomerie würde also selbst dann noch bestehen bleiben, wenn Hrn. Biilmanns Einwände gegen die Homochromisomerie der Nitraniline stichhaltig wären. Sie sind aber, wie gezeigt werden kann, auch hier nicht stichhaltig. Nach Dr. J. Lister und mir bestehen vom *o*-Tolyl-dinitranilin vier Formen[1]), die kurz als stabiles Gelb, stabiles Orange, labiles Gelb und labiles Orange bezeichnet werden können. In Lösung werden sie sämtlich optisch identisch. Wenn aber Hr. Biilmann (l. c. S. 833) unter Auslassung des wesentlichen Wortes »optisch« schlechthin sagt »Hantzsch hat gefunden, daß die Lösungen der vier Modifikationen identisch sind«, so ist dies unrichtig. Denn wie l. c. S. 1666 ausdrücklich von mir hervorgehoben ist, sind zwei dieser optisch identischen Lösungen doch dadurch von einander verschieden, daß die eine unter bestimmten Bedingungen stets das stabile Orange, die andere unter gleichen Bedingungen stets das labile Orange ergibt, ohne daß der von Biilmann (l. c. S. 830) mit Recht betonte »Zwang«, also im vorliegenden Falle eine Verschiedenheit der Ausscheidungsbedingungen vorhanden ist. In diesen beiden optisch identischen Lösungen sind daher nach meiner Ansicht nicht polymorphe, sondern chemisch verschiedene, also homochromisomere Nitraniline vorhanden — woraus indirekt auch auf Homochromisomerie zwischen den zwei festen gelben Formen und den zwei festen orangen Formen geschlossen werden darf. Daß dieser Schluß berechtigt ist, sei im Folgenden an dem zweiten, noch charakteristischeren Beispiele der zwei dunkelroten Formen des Methylphenylpikramids gezeigt, dem einzigen Fall, mit dem sich Hr. Biilmann experimentell etwas beschäftigt hat.

Die erste Form vom Schmp. 108° werde in Folgendem als 108°-Amid oder als A, die zweite vom Schmp. 128° als 128°-Amid oder als B bezeichnet.

Die Angabe Biilmanns, daß bei der Darstellung des Methylphenylpikramids aus Pikrylchlorid und Methylanilin nicht stets das 108°-Amid, sondern bisweilen auch das 128°-Amid erhalten wird, kann bestätigt werden, vor allem bei Anwendung nicht ganz reinen Ausgangsmaterials. Richtig ist auch, daß das 108°-Amid nicht ohne weiteres durch Benzol, sondern erst beim Eindampfen seiner Benzollösung in das 128°-Amid übergeht. Unzulässig ist es aber, dies als einen Irrtum von Lister und mir hinzustellen. Die längeren hierauf bezüglichen Erörterungen Biilmanns wären durch eine direkte An-

---

[1]) B. **44**, 1665 [1911].

frage gegenstandslos geworden. Denn auch wir haben aus dem 108°-Amid niemals durch einfaches Umkrystallisieren aus Benzol das 128°-Amid erhalten. Es handelt sich also, wie sich auch aus dem Zusammenhang (l. c. S. 1652) ergibt, einfach um ein Versehen bei der Niederschrift, wonach auf Zeile drei von unten statt »erhitzt oder aus Benzol« hätte stehen sollen: »erhitzt oder durch Abdampfen aus Benzol.«

Wir kommen nun zum Kardinalpunkt der Frage: ob die in Lösung optisch identischen Methylphenylpikramide gemäß meiner Auffassung isomer, oder nach Biilmann nur polymorph sind. Der Tatbestand ist folgender. A und B lassen sich in einander umwandeln; teils, was bereits von Lister und mir festgestellt worden war, durch Erhitzen, oder durch Umkrystallisieren aus bestimmten Medien, teils, was Biilmann unseren Beobachtungen als einzig neues Moment hinzugefügt hat, durch Impfen.

Hierbei ist zunächst gerade das zu betonen, was von Hrn. Biilmann als unwesentlich hingestellt wird. Sowohl A als auch B lassen sich aus verschiedenen Lösungsmitteln unverändert umkrystallisieren; da nun beide nach Dr. Listers Bestimmungen monomolekular gelöst sind und da auch bei großer Verdünnung die ursprünglichen Stoffe, z. B. durch Ausfällen mit Wasser aus Alkohollösung zurückerhalten werden, so ist schon hiernach nach meiner Überzeugung sowohl die Existenz größerer (assoziierter) Molekularkomplexe in Lösung als auch Polymorphie ausgeschlossen. Denn letztere ist schon der Definition nach auf den festen Zustand beschränkt; auch sind in verdünnten Lösungen sicher keine Polymolekeln mehr vorhanden. Folglich sollten monomolekulare Lösungen zweier polymorpher Stoffe sich unter absolut gleichen Bedingungen, also auch beim Übergang in den festen Zustand, absolut gleich verhalten. Da dies nicht der Fall ist, vielmehr A und B hierbei ihre Individualität konservieren, so ist diese Tatsache mit Biilmanns Annahme von Polymorphie unvereinbar. Sie wird nur verständlich durch die Annahme, daß diese Individualität in Lösungen (bei Ausschluß von katalytisch wirkenden Fremdkörpern) erhalten bleibt, daß sie also nicht auf intermolekularer, sondern auf intramolekularer Verschiedenheit, oder mit anderen Worten auf Isomerie beruht.

Hierzu kommt zweitens: Gewisse Lösungen von B, vor allem Alkohollösungen, die frisch bereitet bei gewöhnlicher Temperatur durch Abdunsten oder Ausfällen mit Wasser immer wieder B erzeugen, ergeben, wie l. c. S. 1652 bereits bemerkt und bestätigt worden ist, erst nach längerem Kochen oder nach tagelangem Stehen das A-Amid. Aber auch die umgekehrte Verwandlung von A in B beim Schmelzen vollzieht sich nicht sofort. Denn das gerade nur geschmolzenene und dann erstarrte 108°-Amid schmilzt beim Wiedererhitzen nie schon bei

128°, sondern unscharf zwischen 108° und 128°; es muß erst einige Minuten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, bis der höchste Schmelzpunkt und damit die totale Umwandlung in 128°-Amid erreicht ist. Somit sind sogar die ursprünglichen Schmelzflüsse der beiden nach Biilmann angeblich Polymorphen nicht identisch, sondern enthalten sogar anfangs im flüssigen Zustande die beiden Formen neben einander; sie werden erst nach einiger Zeit identisch und bestehen erst dann beide aus dem 128°-Amid.

Auch diese Tatsachen, die von Biilmann gar nicht gewürdigt worden sind, sind für die Frage von fundamentaler Bedeutung; denn sie besagen: die Umwandlung von B in A im gelösten Zustande sowie die von A in B im geschmolzenen Zustande sind Zeitphänomene, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt. Beide charakterisieren sich dadurch als rein chemische Reaktionen, beweisen also, daß es sich hier wirklich um Isomerisationen und bei den Stoffen A und B auch im gelösten und geschmolzenen Zustande um Isomerie handelt; mit Biilmanns Auffassung von Polymorphie sind sie wiederum unverständlich und unvereinbar.

Alle diese Tatsachen und Gründe für die Homochromisomerie der zwei Methylphenylpikramide sind in meiner Arbeit bereits enthalten, obgleich sie natürlich erst jetzt zu Gegenbeweisen gegen Polymorphie gestaltet worden sind. Wenn daher Hr. Biilmann (l. c. S. 834) »in den Beobachtungen von Hantzsch ganz und gar nichts finden kann, was die Annahme einer neuen Isomerieart begründen könnte«, so ist dies nur dadurch zu erklären, daß Hr. Biilmann ganz und gar nicht danach gesucht hat, obgleich dies vor einer derartigen Kritik derselben wohl hätte erwartet werden dürfen.

Drittens: wie auch bereits kurz bemerkt, erhält man aus den frisch bereiteten Lösungen nach kurzem Aufkochen oder kürzerem Stehen, also vor den vollendeten Umlagerungen, Produkte, die bei raschem Erhitzen unscharf zwischen 108—128° schmelzen. Die Vermutung, daß es sich hierbei um Gemische von A und B handelt, ist jetzt dadurch bestätigt worden, daß sie auch aus den mit einander vermischten Alkohol-Lösungen von A und B beim Ausfällen mit Wasser erhalten werden. Die Unschärfe des Schmelzpunktes ist besonders charakteristisch, weil A bei raschem Erhitzen sehr scharf bei 108°, B ebenso scharf bei 128° schmilzt. A und B behalten also in gelöstem Zustande neben einander ihre Individualität bei und könnnen auch danach nicht polymorph sein.

Hrn. Biilmanns »Beweis (l. c. S. 832), daß die beiden Formen, weil sie nach seinem Befunde durch Schmelzen und Impfen glatt und quantitativ in einander verwandelt werden können, bis auf weiteres

nur als dimorph aufgefaßt werden müssen«, ist also schon durch den Nachweis annulliert, daß die unveränderte Abscheidung der beiden Formen aus ihren Lösungen, und ihre Koexistenz im gelösten Zustande sowie die Zeitphänomene bei ihrer Umwandlung in Lösung mit der Annahme von Dimorphie logisch unvereinbar sind, daß aber Impferscheinungen, also Umwandlungen durch Berührung mit festen Stoffen, mit der Annahme von Isomerie sehr wohl vereinbar sind und zwar auf Grund der folgenden, bereits bekannten, aber von Hrn. Biilmann auch nicht berücksichtigten Tatsachen.

Nach Gattermann[1]) besteht das Nitro-*p*-acettoluid in einer farblosen und einer gelben Modifikation. Dieselben sind den gelben und roten Formen der Nitraniline vergleichbar, die auch nach Biilmann (l. c. S. 832) »schon wegen ihrer Farbe als isomer zu betrachten sind«. Sie gehören tatsächlich, wie später gezeigt werden wird, zu den Chromoisomeren, deren Existenz auch von Biilmann anerkannt wird, und nicht zu den Homochromisomeren, deren Existenz von ihm bestritten wird. Und dennoch läßt sich der aus beiden Formen hervorgehende Schmelzfluß durch einen gelben Keim in gelbes, durch einen farblosen Keim in farbloses Nitracettoluid umwandeln.

Ebenso sind nach K. Schaum[2]) die zwei Modifikationen des Benzophenons auch in ihren Schmelzflüssen physikalisch verschieden, also sicher nicht polymorph — und lassen sich dennoch ebenfalls durch Impfen wechselseitig in einander überführen.

Zuletzt kann noch ein direkter positiver physikochemischer Beweis gegen die Polymorphie der Methylphenylpikramide auf Grund der folgenden Löslichkeitsversuche geliefert werden, wobei ich übrigens Hrn. Prof. Schaum für seine freundlichen Hinweise bestens danken möchte.

Das höher schmelzende 128°-Amid ist nämlich in gewissen Medien, vor allem in Äthylalkohol, nicht, wie zu erwarten, schwerer, sondern leichter löslich als das niedriger schmelzende 108°-Amid, wie die folgenden dreimal kontrollierten Resultate dartun:

108°-Amid in 25 ccm C_2H_6O bei 18°	0.0800	0,0813	0.0814
128°- » » » » 18°	0.1016	0.1020	0.1044

Löslichkeit g/ccm von 108°-Amid im Mittel 0.0032
» » » 128°- » » » 0.0042

Diese Tatsache stimmt damit überein, daß das 128°-Amid sich unter Alkohol langsam in das 108°-Amid umwandelt. Daß aber danach eine Form vom höheren Schmelzpunkt zugleich die größere Lös-

[1]) B. 18, 1483 [1885].

[2]) A. ch. [4] 8, 652 und C. **1902**, II, 339.

lichkeit besitzt, ist nach den hier nicht zu begründenden, allgemein anerkannten Theorien mit der Annahme von Polymorphie völlig unvereinbar. Auch hieraus folgt also:

Die beiden Methylphenylpikramide sind nicht polymorph, sondern isomer.

Um so bemerkenswerter ist es, daß derartige Homochromisomere in Lösung nicht nur gleiche Dichten, gleiche Absorption und gleiche Molekularrefraktion, sondern auch gleiche innere Reibung besitzen. Dies wurde an den Toluollösungen der beiden Methylphenylpikramide bei 25° festgestellt, die beide nach den Versuchen die ursprünglichen Amide A und B regenerirten. Angewandt je 10 ccm 5-prozentiger Toluollösung in demselben Apparate.

Reibungszeit (Mittel aus 10 Versuchen) für Lösung des 108°-Amids: 132.2 Sekunden.

Reibungszeit (Mittel aus 10 Versuchen) für Lösung des 128°-Amids: 131.4 Sekunden.

Aus alledem folgt also bezüglich der Impferscheinungen mit Sicherheit nur das folgende: Die Bedeutung derselben ist von Biilmann und anderen weit überschätzt werden. Dergleichen wechselseitige Umlagerungen können nicht Beweise für Polymorphie oder Gegenbeweise gegen Isomerie liefern. Sie sind die Folge von rein katalytischen Effekten, die auch intramolekulare Umlagerungen rückläufig oder wechselseitig (enantiotrop) hervorrufen oder auslösen können, wenn nur die Energiedifferenzen der betreffenden Isomeren und die zu überwindenden inneren Widerstände gering genug sind. Daß derartige merkwürdige Kontaktwirkungen durch eine Art chemischer Resonanz nach Skraup, Bredig, J. Traube u. a. hervorgebracht werden können, ist wohl die plausibelste Vorstellung, die aber für die vorliegende Frage nicht wesentlich ist.

Wie leicht und unerwartet sich die Stabilitätsverhältnisse bei den isomeren Methylphenylpikramiden durch Kontaktwirkung verschieben, zeigt sich daran, daß ihre Lösungen gegen Krystallkeime der festen Stoffe überaus empfindlich sind. So konnten die beiden Amide zwar anfangs, also in keimfreien Räumen, ohne Schwierigkeit neben einander dargestellt und umkrystallisiert werden; je länger aber mit den beiden Stoffen bereits gearbeitet, je mehr also die Laboratoriumsluft mit Infektionskeimen geschwängert worden war, um so schwieriger war dies möglich. So gelangen z. B. die oben angeführten wichtigen Löslichkeitsversuche nur dann sicher, wenn die Versuche mit einem durch längeres Erhitzen frei vom 108°-Amid erhaltenen 128°-Amid in anderen Räumen und von anderen Personen angestellt wurden, als die analogen Versuche mit 108°-Amid. Ohnedem wurde häufig auch für das

128°-Amid anscheinend die geringere Löslichkeit des 108°-Amids gefunden; aber dann bestand auch der Bodenkörper nach dem mehrstündigen Schütteln mit Alkohol aus 108°-Amid, das auch aus der Lösung durch Wasser ausfiel, also auch in ihr vorhanden war: dann war eben durch Keime von 108°-Amid das 128°-Amid in 108°-Amid isomerisiert worden.

Diese Erscheinungen erinnern durchaus an das Verhalten der labilen Zimtsäure-Modifikation, die bekanntlich durch Impfen und Keime ähnlich leicht in einander übergehen. Deshalb darf aber auf Grund der obigen Tatsachen auch erklärt werden:

Auch für die Zimtsäure-Modifikationen ist keineswegs durch Biilmanns Impfversuche, wie derselbe annimmt, die Polymorphie bewiesen und die Isomerie widerlegt. Eine objektive Beurteilung des Tatbestandes spricht sogar eher zugunsten von Isomerie; so z. B., daß aus den Alkalilösungen in keimfreier Atmosphäre stets die niedrigst schmelzende Form erhalten wird, die hiernach als das alkalistabilste, also sauerste Isomere erscheint, u. a. m. Kurz, die angeblich nur polymorphen labilen Zimtsäuren sind vielleicht, zufolge ihrer von Stobbe nachgewiesenen optischen Identität, doch Homochromisomere, wie die Methylphenylpikramide.

Zum Schluß noch eine allgemeine Bemerkung über Polymorphie und Isomerie.

Polymorphie beruht, wie auch Biilmann annimmt, auf intermolekularen Unterschieden; Isomerie, Polymerie und Assoziation beruhen auf intramolekularen Unterschieden. Da man aber für intermolekulare Unterschiede nach Biilmanns eigenen Worten (l. c. S. 834) »nur sehr unsichere Erklärungen hat«, nach meiner Ansicht aber überhaupt keine Erklärung hat, so wird man in Zukunft vielleicht auch die äußersten Konsequenzen ziehen: daß es schließlich gar keine intermolekulare, sondern nur intramolekulare Verschiedenheiten, d. i. gar keine Polymorphie geben könnte, die nicht in letzter Instanz auf Isomerie oder Polymerie bezw. Assoziation zurückzuführen wäre. So könnten z. B. die zwei Formen des Mercurijodids polymer, und zwar das gelbe monomolekular, das rote dimolekular sein. Letzteres würde entsprechend der Formel $(HgJ_4)Hg$ das Analogon des ebenfalls roten Cupromercurijodids $(HgJ_4)Cu_2$ darstellen, dessen Umwandlungspunkt (bei dem es sich dunkel färbt) tatsächlich nur die Dissoziation in HgJ_2 und $2\,CuJ$ anzeigen könnte. Die Bemerkung Biilmanns (l. c. S. 832), daß die »Polymorphie für manche Körper eine Art Quarantäne (vor ihrer Zulassung zum Gebiete der Isomerie) sein muß«, ist wohl auch als Annäherung an meinen Standpunkt aufzufassen.

Jedenfalls steht aber fest: Es existieren nicht nur Chromoisomere, sondern auch Homochromisomere. Zu letzteren gehören außer den

stereoisomeren Chinonoximen und den Azophenolen in Lösung auch die Methylphenylpikramide. Da letztere in Lösung nicht nur gleiche Absorption, sondern auch auch gleiche Dichte, gleiche Molekularrefraktion und gleiche innere Reibung besitzen, sich also nur in festem Zustande durch Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden, könnten diese Homochromisomeren am besten als »lösungsidentische Isomere« bezeichnet werden. Derartige Isomere können bisweilen wie gewisse Chromoisomere durch Impfen wechselseitig in einander verwandelt werden. Impferscheinungen oder gegenseitige Umwandlungen durch Keime sind daher nicht, wie Biilmann angenommen hat, ausschließlich charakteristisch bezw. beweiskräftig für Polymorphie. Deshalb ist auch nicht bewiesen, daß die labilen Zimtsäure-Modifikationen nur polymorph und nicht isomer sind.

Meinem Privatassistenten Dr. J. Lifschitz statte ich für seine Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

---

260. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Identität des aliphatischen Terpens aus Hopfenöl mit Myrcen. II. Über einige Methylester von Dicarbonsäuren. III. Die Gewinnung von Isobornylformiat.)

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

I. Myrcen im Hopfenöl.

Gelegentlich einer auf einem anderen Gebiete liegenden Arbeit wurde das Hopfenöl (Humulus Lupulus L.) von uns untersucht und daraus ein schon von anderen Forschern, so von Chapman[1]) beschriebenes olefinisches Terpen isoliert. Außer diesem aliphatischen Terpen ist im Hopfenöl noch ein bicyclisches Sesquiterpen vorhanden, von dem Deussen[2]) in letzter Zeit nachwies, daß es identisch sei mit dem inaktiven α-Caryophyllen des Nelkenöles. Mit dem aliphatischen Terpen, $C_{10}H_{16}$, hat sich Chapman[3]) eingehender beschäftigt, so daß er schließlich die Vermutung ausspricht, daß es mit dem Myrcen nahe verwandt oder identisch sei; eine Identifizierung dieses aliphatischen Terpens ist bisher aber nicht erfolgt.

---

[1]) Chem. N. **68**, 97; C. **1893**, II, 650; Soc. **67**, 54 und 780.

[2]) J. pr. **83**, 483 [1911].

[3]) Soc. **83**, 505 [1903]; Pharm. Rev. **21**, 155 [1903]; P. Ch. S. **19**, 72 [1903].

Das von uns untersuchte Hopfenöl war von der Firma Schimmel & Co. bezogen worden und zeigte folgende Daten: $d_{20}^{23} = 0.8781$, $\alpha_D = -0.1^0$. Durch fraktionierte Destillation wurde es in zwei Hauptbestandteile zerlegt, von denen der niedrig siedende das aliphatische Terpen, der höher siedende das Sesquiterpen enthält. Die niedrig siedende Fraktion zeigte nach zweimaligem Destillieren über Kalium und Natrium: Sdp. 17 mm = 62—63°, $d_{20} = 0.7937$, $n_D = 1.4716$, $\alpha_D = \pm 0^0$. Aus 140 g erhielten wir nach mehrmaliger Destillation 24 g des reinsten Kohlenwasserstoffes: letzterer bildet ein farbloses, leicht bewegliches, schwach riechendes Öl.

Dem Volumgewicht nach kann nur ein aliphatisches Terpen vorliegen; bisher ist von letzterer Art nur Myrcen, Ocimen und Alloocimen genauer charakterisiert worden. Mit Ocimen und Alloocimen kann unser Terpen wegen der Verschiedenheit der Brechungsindices nicht identisch sein, weswegen von diesen 3 Terpenen nur Myrcen in Betracht kommt.

Dihydro-myrcen, $C_{10}H_{18}$.

5 g des obigen Kohlenwasserstoffs wurden mit 12 g Natrium und Alkohol in der üblichen Weise reduziert. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir ein farbloses Produkt, das unter 17 mm bei 62—63° destilliert und folgende Daten zeigt: $d_{20} = 0.7767$, $n_D = 1.4507$. Diese Daten stimmen vollständig überein mit dem Dihydromyrcen, für das Semmler[1]) angibt: $d_{15} = 0.7802$, $n_D^{20} = 1.4507$ und Enklaar[2]) $d_{15} = 0.7852$, $n_D^{17} = 1.4514$.

Dihydro-myrcen-Tetrabromid, $C_{10}H_{18}Br_4$.

Zur weiteren Charakterisierung dieses durch Reduktion erhaltenen Kohlenwasserstoffs haben wir ihn mit Brom behandelt, um eventuell das Tetrabromid des Dihydro-myrcens zu erhalten.

4.5 ccm Dihydromyrcen werden mit etwas Eisessig verdünnt und mit 10.2 g Brom, in 12 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Die Farbe wird zunächst violett, dann heller und endlich, nachdem alles Brom hinzugesetzt ist, zeigt sich die braune Farbe des überschüssigen Broms; nachdem man das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten stehen gelassen hat, wird alles in Wasser gegossen und Bisulfitlösung bis zum Verschwinden der Bromfärbung hinzugefügt, das Öl mit Äther aufgenommen, dieser getrocknet und bei niedriger Temperatur abgedampft. Es hinterbleibt ein etwas gefärbtes Öl, das nach einem Tage im Eis-

1) B. **34**, 3126 [1901].

2) Proefschrift: Over Ocimen en Myrcen, S. 30, Utrecht.

schrank krystallinisch erstarrt war. Die Krystalle wurden auf Tonteller abgepreßt und aus Holzgeist umkrystallisiert; nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den scharfen Schmp. 87° und war vollkommen identisch mit dem von Enklaar[1]) beschriebenen Tetrabrom-dihydromyrcen vom Schmp. 87—88°.

Myrcenol, $C_{10}H_{18}O$.

Aus dem aliphatischen Terpen des Hopfenöls, das demnach zweifellos identisch ist mit dem Myrcen, läßt sich nach der Vorschrift von Enklaar durch Hydratisierung der Alkohol Myrcenol, $C_{10}H_{18}O$, gewinnen, dessen Daten vollständig mit dem Myrcenol der Literatur übereinstimmen.

10 g Terpen, 30 g Eisessig und 0.5 g 50-prozentiger Schwefelsäure werden 4 Stunden auf 40° erwärmt, in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Soda und Wasser gewaschen. Im Vakuum destilliert, ergibt sich eine Fraktion, die zwischen 110—125° destilliert und 2½ g beträgt. Dieses Produkt wurde verseift, es wurde ein Alkohol erhalten, der unter 17 mm Druck von 104—108° siedet, $d_{20} = 0.9027$ und $n_D = 1.4790$ zeigte. Die von dem einen von uns angenommene Konstitution des Myrcens läßt natürlich eine mehrfache Anlagerung von Wasser zu. Bleibt bei dieser Anlagerung von Wasser das konjugierte System erhalten, so müßte bei der Reduktion des Myrcenols genau so wie bei jener des Myrcens eine Wasserstoffanlagerung statthaben, also ein Dihydromyrcenol entstehen. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche zeigten uns aber, daß keine Wasserstoffanlagerung stattfindet, daß demnach das konjugierte System des Myrcens durch die Wasseranlagerung zerstört ist. Wenn nun das Myrcenol ein einheitlicher Alkohol ist, was bisher durchaus nicht einwandsfrei bewiesen ist, so kann in ihm entweder ein sekundärer oder primärer Alkohol vorliegen.

II. Isofenchoncarbonsäure-dimethylester, $C_{12}H_{20}O_4$.

Um die Methylester monocyclischer Dicarbonsäuren hinsichtlich ihrer physikalischen Daten für bestimmte Zwecke zu vergleichen, haben wir die Konstanten einer Anzahl von Methylestern bestimmt.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrat Wallach verdanken wir die Überlassung von Isofenchoncarbonsäure. Diese wurde in der üblichen Weise über das weiße, körnige Silbersalz mit Jodmethyl in den Methylester umgewandelt. Die ätherische Lösung schüttelten wir mit Soda durch, um event. noch vorhandene Säure oder sauren Ester zu entfernen. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der Ester mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_{14}. = 131$

[1]) loc. cit. S. 35.

—132°, $d_{20} = 1.0515$, $n_D = 1.4540$, $\alpha_D = -19°$, Mol.-Ref. gef. 58.72, ber. für Dicarbonsäureester, $C_{12}H_{20}O_4$ 59.16.

Camphersäure-dimethylester, $C_{12}H_{20}O_4$. Der Siedepunkt, der für Camphersäuredimethylester in der Literatur von Brühl und Braunschweig[1]) angegeben wird, schien uns irrtümlich zu sein. Nach diesen Autoren soll der Dimethylester bei 11 mm bei 149.5°, unter 15 mm Druck bei 155° liegen und $d_4^{20} = 1.0747$ und $n_D = 1.4633$ besitzen. Letztere Daten fanden wir bestätigt, aber der Siedepunkt unseres Esters lag bei 14 mm Druck bei 137—139°.

α-Tanacetogendicarbonsäure-dimethylester, $C_{12}H_{20}O_4$[2]). Das Silbersalz der Säure wird mit Jodmethyl in bekannter Weise behandelt, wobei der Dimethylester mit folgenden Eigenschaften resultiert: $Sdp_{15.5.} = 129-130°$, $d_{20}^{23} = 1.0525$, $n_D = 1.4510$, $\alpha_D = +148°$.

β-Methyl-adipinsäure-dimethylester, $C_9H_{16}O_4$. Die β-Methyladipinsäure[3]) wurde in das Silbersalz übergeführt, letzteres auf Tonteller getrocknet und mit Jodmethyl in der üblichen Weise weiter behandelt, der erhaltene Ester zeigt: $Sdp_{18.} = 122—122.5°$, $d_{20} = 1.0372$, $n_D = 1.4336$.

III. Isobornyl-formiat, $C_{11}H_{20}O_2$.

Gelegentlich der Umwandlung des Caryophyllens in Isocaryophyllenhydrat wurden analoge Versuche mit Camphen unternommen. Es stellte sich dabei heraus, daß Camphen fast quantitativ in Isobornylformiat[4]) umgewandelt wird.

20 g Camphen werden mit 40 g Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Es findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt und die Flüssigkeit färbt sich rotblau. Während anfangs zwei Schichten vorhanden waren, ist nach Verlauf einer kurzen Zeit nur eine einheitliche Flüssigkeitsschicht zu beobachten. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, das Formiat mit Äther extrahiert und letzterer mit Wasser und Soda gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das Formiat, mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_{11.} = 91—93°$, $d_{20} = 1.005$, $n_D = 1.4726$; Ausbeute 24 g.

Das Isobornylformiat ergab beim Verseifen einen Alkohol, dessen Eigenschaften sich im wesentlichen mit jenen des Isoborneols decken, dem nur wenig Borneol beigemengt war.

Breslau, Technische Hochschule, im Juni 1911.

---

[1]) B. **25**, 1809 [1892].

[2]) Vergl. David Thomson, Soc. **97**, 1502; C. **1910**, II, 1053.

[3]) B. **25**, 3515 [1892]; **26**, 774 [1893].

[4]) Vergl. auch Lafont, C. **1888**, I, 107.

261. Friedrich Heim: Über die beiden stereoisomeren, durch Addition von Alkalimethylat an 7-Nitro-stilben entstehenden 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-Oxy-Methane.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtsch. Akademie Bonn-Poppelsdorf.]

(Eingegangen am 21. Juni 1911.)

Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf die beiden symmetrischen Diphenyl-dinitroäthane bezw. das daraus zunächst durch Abspaltung von NO_2H entstehende 7-Nitro-stilben erhielten Meisenheimer und Heim[1]) zwei Körper gleicher Zusammensetzung. Diese waren entstanden durch Anlagerung des Methylats an das System konjugierter Doppelbindungen und wurden als zwei stereoisomere 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-Oxy-Methane (bezeichnet als α-Modifikation vom Schmp. 130—131° und β-Modifikation vom Schmp. 97—98°) erkannt:

$$C_6H_5.CH(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:C(NO_2).C_6H_5$$
$$\longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH(NO_2).C_6H_5.$$

Die Entstehungsbedingungen der niedriger schmelzenden β-Modifikation — sie wurde nur einmal erhalten — konnten damals nicht mit Sicherheit erkannt werden, da nur beschränkte Mengen Ausgangsmaterial zur Verfügung standen. Die nun in größerem Maßstabe wiederholten Versuche ergaben, daß beide Modifikationen immer gleichzeitig gebildet werden. Durch Variation der Versuchsbedingungen ließ sich die Ausbeute zugunsten der einen oder anderen Modifikation etwas erhöhen, immer blieb jedoch die höher schmelzende α-Modifikation das Hauptprodukt.

Die Durchführung der Versuche geschah wie folgt: 22.5 g ($^1/_{10}$ Mol.) des nach Knoevenagel und Walter[2]) erhaltenen 7-Nitrostilbens wurden in 100 ccm Methylalkohol warm gelöst, dann durch Abkühlen der Lösung unter Schütteln in möglichst fein verteilter Form zum größten Teil wieder abgeschieden und nun $^1/_{10}$ Mol. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (46 ccm einer Lösung, die 5 g Natrium in 100 ccm enthält) hinzugesetzt. Nachdem fast farblose Lösung entstanden war, wurden daraus die beiden Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methane gefällt, entweder durch Einleiten von mineralsäurefreiem Kohlendioxyd oder durch Versetzen mit Chlorammoniumlösung und Verjagen des Ammoniaks durch einen kräftigen Luftstrom. Die Ausfällung wurde in der Kälte, bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur vorgenommen, mit welchem Erfolg ist aus der Tabelle ersichtlich.

Zur annähernd quantitativen Trennung des ausgefällten Gemisches beider Stereoisomeren erwies sich als am sichersten zum Ziel führende

[1]) A. **355**, 275 [1907]. [2]) B. **37**, 4509 [1904].

Methode Umkrystallisieren aus Petroläther und Auslesen der Krystalle. Die hochschmelzende α-Modifikation krystallisiert daraus in feinen, weißen Nädelchen, die niedrigschmelzende β-Modifikation in derben, durchsichtigen Krystallen; beide Krystallformen lassen sich sehr gut unterscheiden.

Das Rohprodukt von der Ausfällung wurde in viel Petroläther unter Kochen am Rückflußkühler gelöst, nach dem Abkühlen die Lösung möglichst vollständig von den am Boden festhaftenden Krystallen abgegossen und noch einmal mit Petroläther nachgewaschen. Der den Krystallen anhaftende Rest des Petroläthers wurde in einem Trockenofen verjagt, die trocknen Krystalle unter Vermeidung unnötiger Zerstörung aus dem Kolben entfernt und auf schwarzem Glanzpapier ausgelesen. Aus den Mutterlaugen wurden durch Einengen weitere Krystallisationen erzielt und dies so oft wiederholt, bis nur ein kleiner untrennbarer Rückstand blieb.

Die ersten Krystallisationen sind entsprechend der geringeren Löslichkeit fast reine α-, die letzten hauptsächlich β-Modifikation.

Ausgefällt	mit Kohlensäure		mit Chlorammonium und Luft		
	in der Kälte A	bei gewöhnlicher Temperatur B	in der Kälte C	bei gewöhnlicher Temperatur D	bei 50—60° E
Ausbeute an Rohprodukt	25.2	25.8	24.1	25.35	25.07
getrennt in { hochschmelzend	18.58	15.62	19.70	18.38	17.61
getrennt in { niedrigschmelzend	5.13	7.61	3.70	6.03	5.91
untrennbarer Rest	0.83	0.94	0.38	0.39	0.25

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Ausfällung mit Kohlensäure sowie höhere Temperatur bei der Fällung die Entstehung der niedrigschmelzenden β-Modifikation begünstigt. Am meisten β-Modifikation wurde erhalten bei Fällung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es liegt nun der Gedanke nahe, die Fällungstemperatur zur Erzielung einer noch höheren Ausbeute zu steigern. Dies dürfte aber nur bis zu einem gewissen Grade angängig sein, da bei höherer Temperatur während der Ausfällung mit Kohlensäure viel 7-Nitrostilben durch Abspaltung von CH_3OH zurückgebildet wird. Schon bei den Versuchen A und B wurden 0.77 bezw. 0.49 g Nitrostilben erhalten, und in den als »untrennbarer Rest« bezeichneten Rückständen ist, an der gelben Färbung erkenntlich, auch noch 7-Nitrostilben vorhanden gewesen. Die Fällung mit Chlorammonium und Luft in der Kälte liefert die geringste Ausbeute an niedrigschmelzender β-Modifikation, sie ist also die beste Darstellungs-

methode für die hochschmelzende α-Modifikation. Allerdings ist zu bemerken, daß die Ausfällung in der Kälte sehr langsam vollständig wird. Bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur wird bedeutend mehr niedrigschmelzende β-Modifikation erhalten als in der Kälte. Das Arbeiten bei höherer Temperatur hat den Vorzug, daß die Ausfällung sehr schnell und quantitativ erfolgt. Bildung von 7-Nitrostilben wurde beim Ausfällen mittels Chlorammonium und Luft bei den Versuchen C und D überhaupt nicht, bei E, also bei erhöhter Temperatur, nur in ganz geringer Menge bemerkt.

Als Ausgangsmaterial zum Versuch E diente nicht 7-Nitrostilben sondern es wurde die entsprechende Menge fertiges Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methan und zwar reine α-Modifikation vom Schmp. 130—131°, die frei von β-Modifikation war, in 46 ccm Natriummethylatlösung (5 g Natrium in 100 ccm) gelöst, überschüssige Chlorammoniumlösung zugesetzt und bei 50—60° ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt. Beim Aufarbeiten wurden (siehe Tabelle) 17.61 g hochschmelzende α- und 5.91 g niedrigschmelzende β-Modifikation erhalten.

Durch diesen Versuch ist also die Umwandlung der α- in die β-Modifikation festgestellt, früher[1]) war schon der umgekehrte Übergang der β- in die α-Modifikation beobachtet worden.

Bei den Versuchen A und B, also bei Fällung mit Kohlensäure, war, wie bereits erwähnt, die Rückbildung von etwas 7-Nitrostilben (Schmp. 75°) beobachtet worden (bei A 0.73 g, bei B 0.48 g). Ferner ließen sich bei beiden Versuchen auch geringe Mengen eines dunkler gelben, gut krystallisierten Körpers isolieren, der sich als identisch erwies mit dem zweiten 7-Nitrostilben[2]) vom Schmp. 128—128.5° (bei A 0.04 g, bei B 0.01 g).

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zeigen die beiden stereoisomeren Diphenyl-nitroäthan-Oxy-Methane ein verschiedenartiges Verhalten: die β-Modifikation (Schmp. 97—98°) ist die beständigere. Nach $2^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 170° ließen sich aus der nur sehr wenig bräunlich gefärbten Schmelze durch Krystallisation aus Petroläther 90 % des angewandten Materials unverändert zurückgewinnen. Eine Spur 7-Nitrostilben hatte sich beim Erhitzen gebildet. Eine Umwandlung in die α-Modifikation war mit Sicherheit nicht festzustellen. Im Gegensatz hierzu trat bei der α-Modifikation (Schmp. 130—131°) sehr rasch Dunkelbraunfärbung der Schmelze unter Entwicklung eines nitrilartig riechenden Körpers ein, so daß das Erhitzen (auf 170°) nur $^1/_2$ Stunde fortgesetzt wurde. Die Schmelze wurde unter Be-

[1]) A. **355**, 277 [1907]. [2]) Siehe folgende Abhandlung.

handlung mit Blutkohle aus Petroläther umkrystallisiert und hierbei nur 63 % des angewandten Materials unverändert zurückgewonnen, 6 % fanden sich als 7-Nitrostilben vom Schmp. 75°, eine Spur als 7-Nitrostilben vom Schmp. 128° wieder[1]); die Anwesenheit des letzteren ist wahrscheinlich auf eine Umlagerung[2]) primär entstandenen 7-Nitrostilbens vom Schmp. 75° zurückzuführen. Eine Bildung von niedrigschmelzender β-Modifikation war nicht festzustellen.

---

262. Friedrich Heim: Zur Kondensation von Phenylnitromethan mit Benzaldehyd. Über *cis*- und *trans*-7-Nitro-stilben.

(Eingegangen am 21. Juni 1911.)

Knoevenagel und Walter[3]) haben Benzaldehyd und Phenylnitromethan mit Hilfe aliphatischer Basen kondensiert und dabei 7-Nitro-stilben (Benzyliden-phenyl-nitromethan) vom Schmp. 75° in einer Ausbeute von 60—70 % der Theorie gewonnen.

Bei dreimaliger Darstellung größerer Mengen der Substanz nach diesem Verfahren erhielt ich jedesmal eine Ausbeute von nur etwa 50 % der Theorie; ferner wurde beobachtet, daß es selbst bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht gelang, einen scharfen und so hohen Schmelzpunkt zu erzielen. Auch durch Destillation des 7-Nitrostilbens im Vakuum konnte der Schmelzpunkt nicht verbessert werden.

Erst bei Anwendung von Petroläther als Krystallisationsmittel zeigte sich die Ursache dieser Erscheinungen. Es kam nämlich neben dem nun scharf bei 75° schmelzenden hellgelben 7-Nitrostilben in in einer Menge von 7—10 % eine dunklergelbe, am Licht grünlichgelb werdende Substanz heraus, deren derbere Krystalle sich von den langen Nädelchen des ersteren augenfällig unterschieden, und deren Schmelzpunkt bei 128—128.5° lag. Der Analyse zufolge hat der Körper dieselbe Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$ wie das 7-Nitrostilben (75°).

Die naheliegende Vermutung, daß in diesem Körper das stereoisomere 7-Nitro-stilben vorliege, fand durch seine Reaktionen

---

[1]) Aus diesem Verhalten den naheliegenden Schluß auf eine der Abspaltung von Methylalkohol besonders günstige Konfiguration der α-Modifikation zu ziehen, erscheint mir zu unsicher.

[2]) Vergl. die folgende Abhandlung.

[3]) B. 37, 4509 [1904].

volle Bestätigung. Er gibt, ebenso wie 7-Nitrostilben (75°), mit verdünntem methylalkoholischem Kali eine farblose Lösung, aus der sich mit Kohlendioxyd bezw. mit Chlorammonium und Luft eine weiße Substanz fällen läßt, die sich durch Krystallisieren aus Petroläther in die Krystalle des α- und des β-1.2-Diphenyl-2-nitro-äthan-1-Oxy-Methans trennen läßt[1]). Die Identität beider Körper wurde durch ihre Schmp. 130—131° bezw. 97—98° und Mischproben nachgewiesen.

Dieses Verhalten läßt keinen Zweifel, daß in dem dunklergelben Körper vom Schmp. 128—128.5° das zweite isomere 7-Nitrostilben vorliegt.

Beide Isomeren lassen sich durch Erhitzen bezw. Destillieren zum Teil in einander umwandeln:

1. Schmp. 75° ⟶ Schmp. 128°. Erhitzt man reines 7-Nitrostilben (75°) auf ca. 170°, so lassen sich nachher ca. 3—5 % vom Schmp. 128° durch Krystallisation aus Petroläther und Auslesen isolieren.

2. Schmp. 128° ⟶ Schmp. 75°. 7-Nitrostilben vom Schmp. 128° geht beim Destillieren im Vakuum [Sdp. 198—200° bei 12 mm] zum kleinen Teil in 7-Nitrostilben (75°) über.

Dieser Befund erklärt auch, warum es bei einem früheren Reinigungsversuche durch Destillation nicht gelang, scharf bei 75° schmelzendes 7-Nitrostilben zu erhalten: Bei der Destillation (Sdp. 215—216° bei 24—25 mm) wurde ein bei ca. 70° sehr unscharf schmelzendes Destillat erhalten, das sich später als zu ca. 7—10 % aus 7-Nitrostilben (128°) bestehend erwies (getrennt durch Krystallisation aus Petroläther)[2]).

Alkohol eignet sich nicht als Krystallisationsmittel zur Trennung, weil die Krystalle daraus nicht in so guter, zum Auslesen geeigneter Ausbildung kommen.

Analyse von 7-Nitrostilben vom Schmp. 128—128.5°:

0.1532 g Sbst.: 0.4197 g CO_2, 0.0709 g H_2O. — 0.1960 g Sbst.: 10.4 ccm N (11°, 749 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$.	Ber. C	74.62,	H 4.92,	N 6.24.
	Gef. »	74.71,	» 5.18,	» 6.21.

---

[1]) A. **355**, 275 [1907] und vergl. vorige Abhandlung.

[2]) Es wurde gelegentlich ein Mattwerden von 7-Nitrostilben-Krystallen, die aus Alkohol gekommen waren, beim Liegen am Licht bemerkt. Solche mattgewordenen Krystalle ließen sich durch Krystallisation aus Petroläther und Auslesen in die beiden isomeren 7-Nitrostilbene zerlegen und letztere wurden dann auch am Licht nicht mehr matt.

Es ist interessant, daß das 7-Nitro-stilben vom Schmp. 75° hellgelb, das Isomere vom Schmp. 128° intensiv gelb bis grünlichgelb ist. Dieser Unterschied in der Färbung erinnert an die *syn*- und *anti*-Diazosulfonate[1]):

$C_6H_5-\ddot{N}$	$C_6H_5-\ddot{N}$
KO_3S-N	$N-SO_3K$
syn-Salz, intensiv orange	*anti*-Salz, hellgelb.

Infolge der geringen Ausbeute an 7-Nitrostilben wurde der ölig gebliebene Teil der Kondensationsmasse weiter untersucht. Ein Teil des Benzaldehyds und des Phenylnitromethans wurden unverändert wiedergefunden, aber weiter zeigte sich, daß bei der Kondensation außer den beiden isomeren 7-Nitrostilbenen noch drei weitere Körper von höherem Kohlenstoffgehalt entstanden sind.

Aus dem Öl hatten sich nach längerem Stehen filzige gelbe Krystalle abgeschieden: $C_{21}H_{17}O_2N$ (VI). Durch Destillation im Vakuum wurde der Rest in mehrere Teile zerlegt; zuerst gingen flüssige Anteile, Benzaldehyd und Phenylnitromethan, über, dann folgten fest werdende Substanzen, die, noch aus Gemischen bestehend, durch Krystallisation aus Petroläther unter Zuhilfenahme der mühsamen Methode des Auslesens, sich in die im Folgenden beschriebenen Einzelsubstanzen zerlegen ließen. Sie bestanden hauptsächlich aus den beiden 7-Nitrostilbenen, einem Körper $C_{21}H_{15}ON$ (V) vom Schmp. 212°, neben etwas $C_{21}H_{18}O_4N_2$ (I). Letztere Substanz (Schmp. 177°) wurde besonders reichlich aus dem Alkohol erhalten, mit dem das bei der Kondensation nach Knoevenagel und Walter gebildete rohe 7-Nitrostilben nach dem Absaugen der öligen Kondensationsanteile gewaschen worden war. Der Körper ist in dem Öl leicht löslich, scheidet sich aber beim Verdünnen desselben mit Alkohol, worin er schwer löslich ist, krystallinisch ab.

Durch einen besonderen Versuch war festgestellt worden, ob sich der eine oder andere dieser Körper vielleicht bei der Destillation des in dem Öle noch vorhandenen 7-Nitrostilbens gebildet haben könnte. Tatsächlich ergab sich, daß bei der Destillation von reinem, einheitlichen 7-Nitrostilben vom Schmp. 75° im Vakuum außer einigen Prozenten seines Raumisomeren vom Schmp. 128° auch in ganz geringer Menge der Körper $C_{21}H_{15}ON$ (V) vom Schmp. 212° entsteht.

Die Bildung dieser beiden Körper (Schmp. 128° und 212°) bei der Kondensation war also erst sichergestellt, wenn dieselben aus

[1]) Lehrbuch Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. I, 286; Hantzsch, Diazoverbindungen (Ahrenssche Sammlung), S. 26.

dem öligen Teil der Kondensationsmasse ohne Destillation, also z. B. durch Krystallisation isoliert waren.

Beide Körper ließen sich denn auch bei einem größeren Versuche durch Krystallisation herausholen. Das rohe 7-Nitrostilben, das zur ersten Reinigung einmal aus Alkohol umkrystallisiert war, konnte durch Krystallisation aus Petroläther in beide Isomeren zerlegt werden. In der stark eingeengten alkoholischen Krystallisationsmutterlauge wurde der Körper $C_{21}H_{15}ON$ (V) gefunden. Ihre Entstehung bei der Kondensation ist also erwiesen.

Über die Mengenverhältnisse, in denen diese Körper entstehen, sind infolge eingetretener Verluste nur schätzungsweise Angaben möglich. Das rohe 7-Nitrostilben enthält ca. 7—10 % 7-Nitrostilben vom Schmp. 128°. Die Körper $C_{21}H_{17}O_2N$ (Schmp. 102—103°), $C_{21}H_{18}O_4N_2$ (Schmp. 177°) und $C_{21}H_{15}ON$ (Schmp. 212°) entstehen in etwa gleichen, aber in geringeren, ungefähr halb so großen Mengen als 7-Nitrostilben (Schmp. 128°).

Die drei Körper haben sämtlich 21 Kohlenstoffatome; es ist wahrscheinlich, daß sie in genetischem Zusammenhang mit einander stehen.

Der erste Körper, $C_{21}H_{18}O_4N_2$, ist vermutlich 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan (I), entstanden durch Kondensation von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Phenylnitromethan (Formel s. S. 2021).

0.1648 g Sbst.: 0.4207 g CO_2, 0.0772 g H_2O. — 0.1844 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 753.5 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_2$.	Ber.	C 69.57,	H 5.01,	N 7.75.
	Gef.	» 69.62,	» 5.24,	» 7.77.

Weiße, feine, etwas filzige Kryställchen, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in methylalkoholischem Alkali. Enthält keine aliphatische Doppelbindung (Permanganatprobe). Schmp. 177—178.5°.

Es liegt hier die erste Beobachtung eines Falles vor, bei dem ein aromatischer Aldehyd sich mit mehr als einem Molekül eines primären Nitrokörpers kondensiert.

Konzentrierte Alkalilauge wandelt die Substanz beim Erwärmen unter Abspaltung von NO_2H (Jodkalium-Stärke-Reaktion) ziemlich leicht in den folgenden Körper $C_{21}H_{15}ON$ vom Schmp. 212° (Mischprobe) um.

Dieser zweite Körper, $C_{21}H_{15}ON$, ist vermutlich α, β, γ-Triphenyl-isoxazol (V). Er ist unlöslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien, ebenso in konzentrierter Salzsäure und verträgt ohne Veränderung längeres Kochen sowohl mit starker Alkalilauge wie mit

konzentrierter Salzsäure; eine Oximidogruppe enthält er also nicht; in geschmolzenem Zustande ist er farblos, ist also kein Nitrosokörper.

Sehr schwer löslich in Alkohol, aus dem er in feinen weißen Nädelchen krystallisiert, leichter löslich in Eisessig; Schmp. 212°.

0.1409 g Sbst.: 0.4366 g CO_2, 0.0655 g H_2O. — 0.1808 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. C 84.80, H 5.09, N 4.73.
Gef. » 84.51, » 5.20, » 4.78.

Derselbe Körper vom Schmp. 212° (Mischprobe) entsteht übrigens in recht guter Ausbeute, wenn man auf 7-Nitro-stilben überschüssige wäßrige Kalilauge (1 : 1) bei Wasserbadtemperatur einwirken läßt[1]). Es findet eine sehr heftige Reaktion statt, bei der Benzaldehyd abgespalten wird (der teilweise als solcher, teilweise als Benzoesäure[2]) (Schmp.) und Benzylalkohol (Sdp.) aufgefunden wird); in der alkalischen Flüssigkeit ist dann salpetrige Säure nachweisbar[3]):

$$2\,C_{14}H_{11}O_2N \longrightarrow C_{21}H_{15}ON + C_6H_5.CHO + NO_2H.$$

Vielleicht wird zunächst 1 Mol. 7-Nitrostilben durch das Alkali gespalten in Benzaldehyd und Phenyl-nitro-methan [wie dies ähnlich Priebs[4]) beim Phenyl-nitro-äthylen beobachtet hat], worauf sich letzteres mit noch unverändertem 7-Nitrostilben zu

---

[1]) Derselbe Körper wurde von mir (durch Einwirkung von wäßriger Kalilauge (1 : 1) auf das Methylalkoholadditionsprodukt des 7-Nitrostilbens, das 1.2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-oxymethan vom Schmp. 131°) bereits gelegentlich der Ausarbeitung meiner Doktorarbeit im Chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin erhalten (vergl. meine Dissertation S. 73, Berlin 1906). Die Reaktion wird zur Zeit dort von Hrn. Prof. J. Meisenheimer und Hrn. K. Weibezahn genau untersucht. Die bisher erhaltenen Resultate lassen, wie Hr. Prof. Meisenheimer mir mitteilt, keinen Zweifel mehr, daß dem Körper $C_{21}H_{15}ON$ tatsächlich die oben geäußerte Konstitution zukommt.

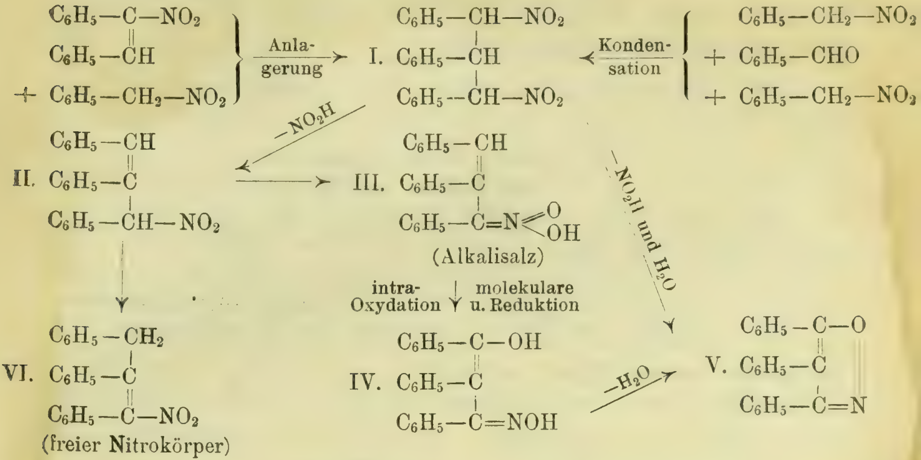
[2]) Es wurde zweimal beobachtet, daß sich aus der Benzoesäure (nach dem Verjagen des Äthers) auf dem Wasserbad etwas braune Stickoxyde entwickelten; diese Erscheinung dürfte auf einen geringen Gehalt an Benznitrolsäure zurückzuführen sein, entstanden aus geringen Mengen bei der Reaktion aus 7-Nitrostilben abgespaltenen Phenylnitromethans beim Ansäuern der nitrithaltigen alkalischen Lösung; vergl. F. Heim, B. **43**, 3420 [1910].

[3]) Gelegentlich, aber nicht immer, war auch das Auftreten von Ammoniak zu beobachten.

[4]) A. **225**, 331 [1884].

1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan (I) zusammenlagert, welches dann wieder durch Abspaltung von NO_2H und Wasser in das Triphenyl-isoxazol (V) übergehen würde:

$$C_6H_5-CH=C(NO_2)-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CHO + C_6H_5-CH_2-NO_2$$



Die Verbindung ist sowohl nach ihren Eigenschaften wie nach den Erscheinungen bei ihrer Entstehung identisch mit dem von Julius Schmidt beim Erwärmen von *symm.* β-Diphenyl-dinitro-äthan mit Kalilauge (1:1.5) erhaltenen Körper vom Schmp. 212—214° [1]).

Die Entstehung der Substanz bei der Kondensation von Phenyl-nitromethan mit Benzaldehyd ist daher vermutlich durch die Gegenwart des Alkalis (Soda bezw. Methylamin) veranlaßt und erfolgt aus dem primär gebildeten 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan durch Abspaltung von NO_2H und Wasser.

Der dritte in der Kondensationsmasse aufgefundene Körper, $C_{21}H_{17}O_2N$, unterscheidet sich von dem Triphenyl-dinitro-propan durch einen Mindergehalt von NO_2H; seine Entstehung könnte also auf eine Abspaltung von NO_2H aus demselben zurückzuführen sein (I —> II —> VI). Der Körper II, der zunächst entstehen müßte, würde sich in den Körper VI mit konjugierter Anordnung der Doppelbindungen umlagern.

---

[1]) B. **34**, 3542 [1901]. Schmidt gibt dort die wegen der paaren Valenzzahlen unmögliche Formel $C_{21}H_{16}ON$ an; in M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist die Substanz unter $C_{21}H_{17}ON$ angeführt. Schmidts Analyse stimmt aber im Kohlenstoff besser auf $C_{21}H_{15}ON$.

Der Körper ist also vermutlich 7'-Benzyl-7-nitrostilben [1.2.3-Triphenyl-1-nitro-propen-(1)]. Er hat die von dieser Formel geforderten Eigenschaften: er ist gelb und enthält eine aliphatische Doppelbindung (Permanganatprobe); in methylalkoholischem Alkali löst er sich langsam farblos auf (Addition von Alkalimethylat), aus dieser Lösung läßt sich eine weiße Substanz, vermutlich das Methylalkoholadditionsprodukt, fällen [1]).

0.1003 g Sbst.: 0.2928 g CO_2, 0.0519 g H_2O. — 0.2313 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 79.96, H 5.44, N 4.45.
Gef. » 79.62, » 5.79, » 4.57.

Gelbe, filzige Krystalle aus Alkohol, feine Nädelchen aus Petroläther. Schmp. 102—103°.

Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan nach Knoevenagel und Walter entstehen also fünf Substanzen:

$C_{14}H_{11}O_2N$,	Schmp.	75°	*cis*- und *trans*-7Nitrostilben
$C_{14}H_{11}O_2N$,	»	128—128.5°	
$C_{21}H_{18}O_4N_2$,	»	177—178.5°	1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitropropan
$C_{21}H_{17}O_2N$,	»	102—103°	7'-Benzyl-7-nitrostilben
$C_{21}H_{15}ON$,	»	212°	α, β, γ-Triphenylisoxazol.

Die drei Substanzen C_{21} stehen wahrscheinlich in folgendem Zusammenhang: Bei der Kondensation entsteht als Nebenprodukt aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Phenylnitromethan 1.2.3-Triphenyl-1.3-dinitro-propan (I), daraus durch Abspaltung von NO_2H (über Zwischenkörper II) 7'-Benzyl-7-nitrostilben (VI) und durch Abspaltung von NO_2H und Wasser (wohl über die Zwischenkörper II, III und IV) unter Ringschluß das α, β, γ-Triphenylisoxazol (V).

---

[1]) Analog der Addition von Methylat an 7-Nitrostilben; vergl. vorige Abhandlung.

263. L. Tschugaeff: Über einen neuen Typus der anomalen Rotationsdispersion. Ein Beitrag zur Kenntnis der optischen Superposition.

[Vorläufige Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Kais. Univers. St. Petersburg.]
(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion, welche sich bekanntlich am schärfsten dadurch kennzeichnet, daß die betreffende Dispersionskurve durch ein Maximum geht, anstatt nach dem violetten Ende des Spektrums regelmäßig zu steigen, kann auf zwei verschiedenen Ursachen beruhen, bezw. zwei verschiedenen Typen angehören. Der erste bereits von Biot[1]) entdeckte Typus tritt bei Gemischen von zwei optisch-aktiven Substanzen auf, welche entgegengesetztes Drehungsvorzeichen und verschiedene Dispersion aufweisen. Diesem Typus schließen sich auch bei gewissen chemisch individuellen Substanzen vorkommende Anomalien an, insofern man bei derartigen Körpern gleichzeitiges Vorhandensein verschiedener Molekülarten anzunehmen berechtigt ist (wie z. B. in dem Falle von Weinsäure, Apfelsäure und deren Derivaten).

Der zweite Typus der anomalen Rotationsdispersion ist von A. Cotton[2]) 1896 entdeckt worden und ist mit selektiver Lichtabsorption unmittelbar verbunden, indem das optische Drehungsvermögen in der Nähe des Absorptionsbandes stark ansteigt und durch ein Maximum geht. Aus diesem Grunde kommen Anomalien dieser Art (soweit das sichtbare Spektrum in Frage kommt) bei gefärbten Verbindungen vor.

In dieser Mitteilung soll auf einen dritten Typus der anomalen Rotationsdispersion die Aufmerksamkeit gelenkt werden, welcher, wie es aus dem Nachstehenden zu entnehmen ist, mit dem sogenannten Prinzip der optischen Superposition in kausalem Zusammenhang steht. Das Prinzip der optischen Superposition besteht bekanntlich darin, daß sich für jedes mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Molekül die von den einzelnen asymmetrischen Atomen stammenden »Partialdrehungen« zu dem Drehungswerte des gesamten Moleküls algebraisch summieren, indem »die von einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung als unabhängig betrachtet wird von der Konfiguration der Gruppen um die anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül«. Eine Sub-

---

[1]) Vergl. z. B. in H. Landolts »Optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen« II. Aufl. 1908, S. 135.

[2]) A. ch. [7] **8**, 347 [1896]; L. Tschugaeff, B. **42**, 2244 [1909]; L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff, Ph. Ch. **74**, 503 [1910]; A. ch. **1911**, 137.

stanz mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann somit gewissermaßen als ein Gemisch von ebensoviel verschiedenen Körpern betrachtet werden, in welchen je ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom als Ursache der Drehung zur Geltung kommt.

Die allgemeine Gültigkeit dieses zuerst von van 't Hoff postulierten[1]), seitdem von Ph. A. Guye[2]) und P. Walden[3]) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogenen und als einwandsfrei anerkannten Prinzips, ist neuerdings durch die interessanten Untersuchungen von Rosanoff[4]) und Patterson[5]) in Frage gestellt worden. Ohne dieser, wie es scheint, noch nicht völlig geklärten Frage[6]) an dieser Stelle näher zu treten, möchte ich nur bemerken, daß die von Rosanoff und Patterson hervorgehobene gegenseitige Beeinflussung der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül, nach dem vorliegenden allerdings nur sehr dürftigen Tatsachenmaterial zu urteilen, nur relativ unbeträchtliche Abweichungen von einfachen additiven Verhältnissen zur Folge hat. Es wird deshalb wohl der Wahrheit nicht allzu sehr widersprechen, wenn wir das Prinzip der optischen Superposition dennoch als in erster Annäherung gültig betrachten werden.

Betrachten wir nun eine Substanz AB mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül, deren Partialdrehungen $+x$ und $-y$ entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Nach dem Obigen werden wir annehmen müssen, daß sich diese Drehungen für jeden gegebenen Lichtstrahl annähernd algebraisch summieren werden ($\alpha = x - y$). Machen wir ferner die Annahme, daß die beiden Partialdrehungen mit der Brechbarkeit der betreffenden Lichtstrahlen in verschiedenem Maße zunehmen $\left(\text{z. B. } \frac{x_F}{x_C} = K_{,} \text{ und } \frac{y_F}{y_C} = K_{,,} \text{ in dem } K_{,} > K_{,,}\right)$, so ist es klar, daß wir ganz ähnliche Verhältnisse haben werden, wie bei einem Körperpaar, welches nach Biot, v. Wyß, Nasini und Gennari[7]) u. a. anomale Rotationsdispersion aufweist (z. B. *d*-Campher und links drehendes, also *l*-Pinen haltendes Terpentinöl usw.).

---

[1]) Bl. [2] **23**, 298 [1874], Lagerung der Atome im Raume, I. Aufl. [1877], S. 37.

[2]) C. r. **119**, 953 [1894]; **120**, 632 [1895]; **121**, 827 [1895]; **122**, 932 [1896].

[3]) Ph. Ch. **17**, 721 [1895].

[4]) Ph. Ch. **56**, 565 [1906].

[5]) Soc. **87**, 40 [1905]; **89**, 1884 [1906]; **91**, 705 [1907]; vergl. Ph. A. Guye, Ph. Ch. **58**, 659 [1907].

[6]) Vergl. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, III. Aufl. [1908], S. 95 u. ff.

[7]) Vergl. das bereits zitierte Werk von H. Landolt.

Theoretisch läßt sich also in der Tat außer den von Biot und Cotton aufgefundenen Typen der anomalen Rotationsdispersion noch ein dritter voraussehen. Bei diesem letzteren liegt offenbar die Ursache der Anomalie in der (inneren) Superposition der entgegengesetzten optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche das in Frage stehende Molekül ausmachen, und ich möchte aus diesem Grunde für diesen neuen Typus die Bezeichnung: anomale Rotationsdispersion durch intramolekulare Superposition, oder kurzweg intramolekulare Dispersionsanomalie, für den von Biot entdeckten Typus dagegen die Bezeichnung: extramolekulare Dispersionsanomalie in Vorschlag bringen. Die beiden Typen stehen offenbar zueinander gewissermaßen in ähnlichen Verhältnissen wie ein Racement zu einer isomeren, durch innere Kompensation inaktiven Verbindung.

Wie leicht ersichtlich, lassen sich im Falle der intramolekularen Anomalie Dispersionskurven von ganz ähnlicher Form voraussehen, wie solche bereits mehrfach an verschiedenen Beispielen für den Fall der extramolekularen Anomalie beobachtet worden sind.

Ein wesentlicher Unterschied soll indessen hervorgehoben werden, welcher zwischen diesen beiden Fällen besteht.

Bei der extramolekularen Superposition wird die Anomalie in einem bestimmten Konzentrationsgebiet regelmäßig auftreten müssen, wogegen man bei der intramolekularen Superposition an die stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen die das betreffende Molekül bildenden Radikalen in Verbindung treten, angewiesen ist. Selbstverständlich ist es die Sache eines reinen Zufalls, wenn die absoluten Drehungswerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, daß die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve ergeben.

Um einen derartigen Fall verwirklichen zu können, schien es mir am geeignetsten, eine Reihe von Estern, Amiden usw. darzustellen, deren Komponenten verschiedene Dispersion und entgegengesetztes Drehungsvorzeichen aufweisen, und die erhaltenen Körper auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen. Es kommt hierbei natürlich nicht darauf an, ob die beiden in Frage stehenden Substanzen nur je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, es ist aber wesentlich, daß ihre Dispersionskoeffizienten möglichst weit auseinander liegen.

Nach einigem Suchen ist es mir auch in der Tat geglückt, eine Kombination aufzufinden, welche zu einer anomal dispergierenden Substanz führte, und zwar konnte der Beweis erbracht werden, daß ein Fall intramolekularer Anomalie vorlag. Als Komponenten benutzte ich einerseits die von Reychler[1]) entdeckte und später be-

[1]) Bl. [3] 19, 120.

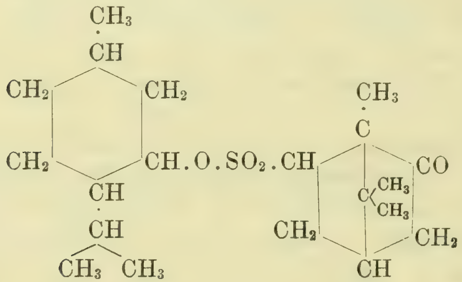
sonders von Armstrong und Lowry[1]) studierte β-Camphersulfonsäure, andererseits das natürliche *l*-Menthol.

Durch vorläufige Versuche konnte festgestellt werden, daß

1) die aliphatischen ebensowie die aromatischen Mentholester, welche ohne Ausnahme[2]) nach links drehen, normale Dispersion aufweisen (und zwar bewegen sich die betreffenden Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ in den engen Grenzen 1.94—2.00);

2) daß die Ester der *d*-β-Camphersulfonsäure[3]) nach rechts drehen und eine bedeutend stärkere Dispersion $\left(\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = \text{ca. } 2.4\right)$ besitzen als die Menthylester inaktiver Säuren.

Der β-Campher-sulfonsäure-*l*-Menthylester



läßt sich unschwer aus dem Sulfochlorid der Reychlerschen Säurs und *l*-Menthol am besten nach der Pyridinmethode (auch mit Hilfe des Natriummentholats) erhalten. Die schön krystallisierende Substanz zeigte schwache Linksdrehung und deutlich anomale Rotationsdispersion, wie es aus der folgenden Zusammenstellung und aus der Kurventabelle I ersichtlich ist (die obere Kurve A bezieht sich auf die Acetonlösung C = 7.54, die untere B auf die Toluollösung C = 9.76).

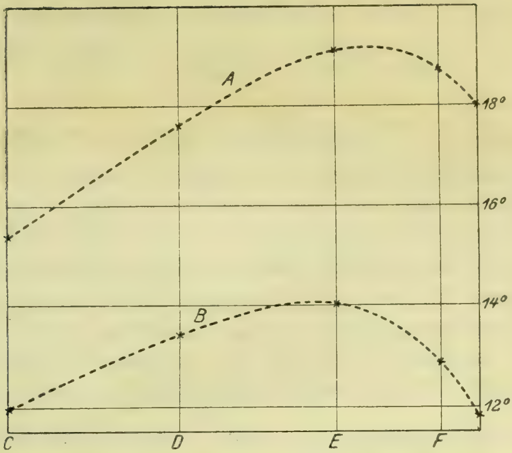
---

[1]) Soc. **81**, 1441 [1902].

[2]) Die betreffenden Messungen, deren Resultate an anderer Stelle publiziert werden sollen, beziehen sich natürlich auf Menthylester inaktiver Säuren.

[3]) Hierbei werden wiederum Ester der Reychlerschen Säure mit inaktiven Alkoholen gemeint. Derartige Ester sind bereits für das gelbe Natriumlicht von S. R. Edminson und Th. P. Hilditch gelegentlich ihrer interessanten Studien über optische Aktivität (Soc. **97**, 223 [1910]) gemessen worden.

Tafel I.



d, *β*-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester. Auf der Abszissenachse sind die Wellenlängen, auf der Ordinatenachse die Drehungswerte aufgetragen.

d-*β*-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester [1]).

Lösungsmittel Toluol; C = 9.76.

	C	D	E	F	$\lambda = 472\ \mu\mu$
[α]	— 12.04°	— 13.45°	— 13.95°	— 12.86°	— 12.04°

Lösungsmittel Aceton; C = 7.54.

	C	D	E	F	$\lambda = 472\ \mu\mu$
[α]	— 15.38°	— 17.57°	— 19.08°	— 18.73°	— 18.03°

Lösungsmittel Chloroform; C = 9.66.

	C	D	E	F	$\lambda = 472\ \mu\mu$	$\lambda = 457$
[α]	— 17.87°	— 20.63°	— 22.92°	— 23.30°	— 22.76°	— 21.46°

[1]) Die sämtlichen Messungen sind bei 20° ausgeführt worden und beziehen sich auf die Fraunhofer-Linien: C (656), D (589), E (527), F (486 $\mu\mu$) und ferner auf die Wellenlängen 472 und (bei der Chloroformlösung) 457 $\mu\mu$. Die Berechnung geschah nach der üblichen Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha\, 100}{l\, C}$, in welcher α den beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der Beobachtungsröhre in Dezimetern und C die Volumenkonzentration bedeutet.

Die numerischen Werte des Drehungsvermögens ebenso wie die Dispersion werden durch die Natur des Lösungsmittels stark beeinflußt, was ebenfalls für anomale Dispersion charakteristisch ist. Der allgemeine Typus der Kurven ist dagegen von dem Lösungsmittel unabhängig.

In Anbetracht der normalen Dispersion der übrigen Menthyl- bezw. *d*-β-Camphersulfonsäureestern, sind wir bereits berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß wir hier höchstwahrscheinlich mit einem Fall intramolekularer Dispersionsanomalie zu tun haben. Um indessen die vorliegenden Verhältnisse in möglichst scharfer Weise hervortreten zu lassen, habe ich noch zum Vergleich den *l*-Menthylester der *l*-β-Camphersulfonsäure, also des Antipoden der *d*-Reychlerschen Säure, hergestellt und auf sein optisches Verhalten geprüft. Der Ester erwies sich als stark linksdrehend und zeigte vollkommen normale Rotationsdispersion. Sein Dispersionskoeffizient $-\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2.12$ liegt, wie zu erwarten, in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten für die Mentholester einerseits und die β-Camphersulfonsäureester andererseits (vergl. Kurventabelle II, S. 2029)[1]).

l-β-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester.

Lösungsmittel Toluol; C = 9.70.

	C	D	E	F	$\lambda = 472\,\mu\mu$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
[α]	— 57.9°	— 74.7°	— 98.3°	— 122.0°	— 131.3°	2.11

Lösungsmittel Aceton; C = 11.05.

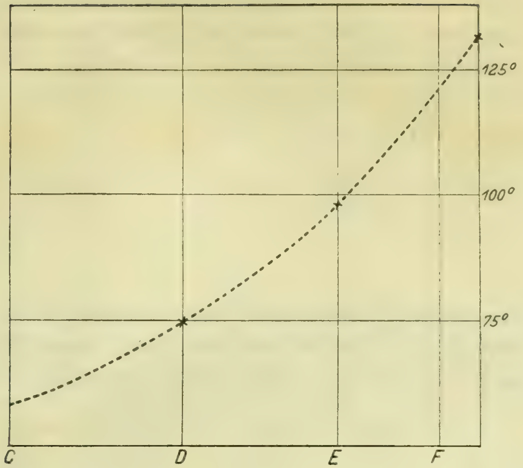
	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
[α]	— 57.3°	— 74.1°	— 97.8	— 121.4°	2.12

Auch werden hier weder die absoluten Drehungswerte, noch die Dispersion von der Natur des gewählten Lösungsmittels in merklicher Weise beeinflußt.

Aus dem Vergleich der beiden stereoisomeren Ester erhellt es somit zur Evidenz, daß die beim *d*-β-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester auftretende Anomalie tatsächlich einer teilweisen Kompensation der Partialdrehungen in seinem Molekül zu verdanken ist; denn ist die Möglichkeit einer derartigen Kompensation ausgeschlossen, so bleibt die Anomalie gleicherweise aus.

[1]) Die Kurventabelle bezieht sich auf die Toluollösung.

Tafel II.



l,*β*-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester (Lösungsmittel Toluol).

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die intramolekulare anomale Dispersion an anderen Beispielen zu verfolgen und zugleich die Mannigfaltigkeit der hierbei möglichen Fälle näher zu studieren. Vor allem sollen aber neue Versuche zeigen, in welchen Grenzen man hierbei die Richtigkeit des Prinzips der optischen Superposition anzunehmen berechtigt ist.

Zum Schluß sei mir noch die folgende Bemerkung gestattet. Die beiden Typen der anomalen Rotationsdispersion — die extra- und die intramolekulare Anomalie — verdanken ihren Ursprung dem Umstande, daß es überhaupt aktive Körper bezw. imaginäre Partialdrehungen mit verschiedener Dispersion geben kann. Nun ist es aber sehr wahrscheinlich, daß wenigstens verhältnismäßig größere Unterschiede in der Dispersion mit dem Vorhandensein selektiver Absorption in benachbarten unsichtbaren Spektralregionen bei den betreffenden Substanzen in kausalem Zusammenhang stehen, wie solches vor kurzem für den Fall des Camphers von mir ausgesprochen[1]) und gleichzeitig von E. Darmois[2]) auf experimentellem Wege bewiesen worden ist.

---

[1]) L. Tschugaeff, Ph. Ch. **76**, 469 [1911].

[2]) E. Darmois, Thèse, Paris 1910. Darmois hat nämlich feststellen können, daß die Dispersionskurve des Camphers im Ultraviolett durch ein Maximum geht. Die hohe Dispersion dieser Verbindung entspricht somit dem Anfang einer anomalen Dispersionskurve.

Nehmen wir nun aber diesen Standpunkt an, so erwächst von selbst die Frage, ob in dem von Cotton entdeckten Typus der anomalen Rotationsdispersion nicht etwa ein Grundtypus vorliegt, und ob man nicht die beiden anderen Typen als sekundäre Unregelmäßigkeiten in der allgemeinen Dispersionskurve zu betrachten hat.

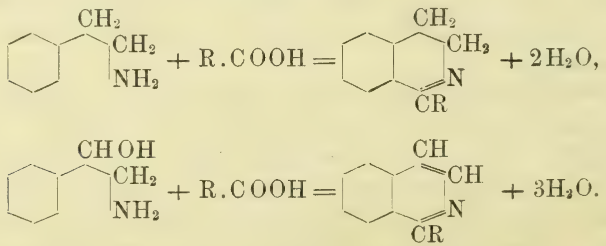
St. Petersburg, Ende Mai 1911.

---

264. Amé Pictet und Theod. Spengler: Über die Bildung von Isochinolin-derivaten durch Einwirkung von Methylal auf Phenyl-äthylamin, Phenyl-alanin und Tyrosin.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

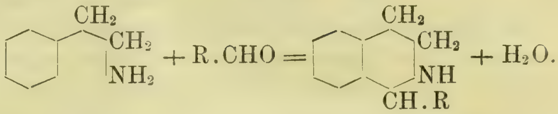
Die zwei bis jetzt zur Synthese von Opiumalkaloiden benutzten Methoden von Bischler und Napieralski und von Pictet und Gams beruhen auf der Kondensation von substituierten ω-Phenyl-äthyl-aminen mit organischen Säuren. Beide führen, unter Austritt von 2 resp. 3 Molekülen Wasser zu Isochinolinen, welche im Pyridinkerne ungesättigt sind:



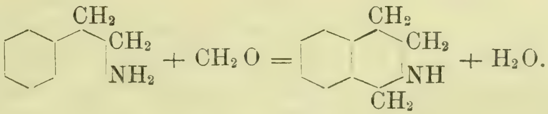
Nun sind aber bekanntlich die meisten natürlichen Alkaloide dieser Gruppe Derivate eines im Pyridinkerne vollständig hydrierten Isochinolins. Bei Anwendung obiger Verfahren zu ihrer synthetischen Darstellung ist es also notwendig, das zuerst erhaltene Kondensationsprodukt einer nachfolgenden Hydrierung zu unterziehen, was in gewissen Fällen (siehe die folgende Abhandlung) mit Schwierigkeiten verknüpft sein dürfte.

Es war also wünschenswert, ein Verfahren zu finden, welches zur direkten Bildung von Tetrahydro-isochinolinen führen konnte. Dieses Ziel schien uns dadurch erreichbar, daß man in der Bischler-

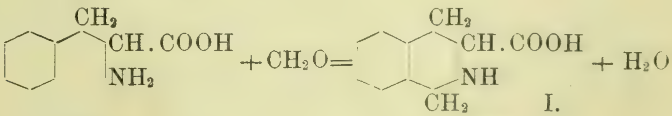
Napieralskischen Synthese die Säure durch den entsprechenden Aldehyd ersetzte:



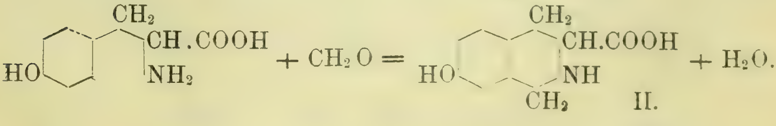
Den ersten Versuch in dieser Richtung machten wir mit Formaldehyd. Denselben wandten wir jedoch nicht als solchen an, sondern in Form eines Gemisches von Methylal mit einer starken Mineralsäure, das bekanntlich eine Quelle von Formaldehyd (resp. Methylenglykol) im Entstehungszustande darstellt. ω-Phenyläthylamin wurde in überschüssige, konzentrierte Salzsäure eingetragen, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und Methylal in kleinen Portionen und in schwachem Überschuß zugegeben. Nach 5-stündigem Digerieren wurde die Lösung zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende Chlorhydrat durch Alkali zersetzt. So erhielten wir mit ziemlich guter Ausbeute eine flüssige, sekundäre Base, die sich als Tetrahydroisochinolin erwies. Die Reaktion verläuft in folgender sehr einfacher Weise:



Diesen Versuch werden wir auf andere Aldehyde ausdehnen; zuerst zogen wir aber vor, die Einwirkung des Methylals auf substituierte Phenyläthylamine zu studieren, und als nächste Versuchsobjekte wählten wir, aus weiter unten zu ersehenden Gründen, zwei carboxylierte Derivate dieser Base, nämlich Phenylalanin und Tyrosin. Beide lieferten uns, bei derselben Behandlung mit Methylal und Salzsäure, und zwar mit noch größerer Leichtigkeit und besserer Ausbeute, die entsprechenden Tetrahydro- resp. Oxytetrahydro-isochinolin-carbonsäuren:



I.



II.

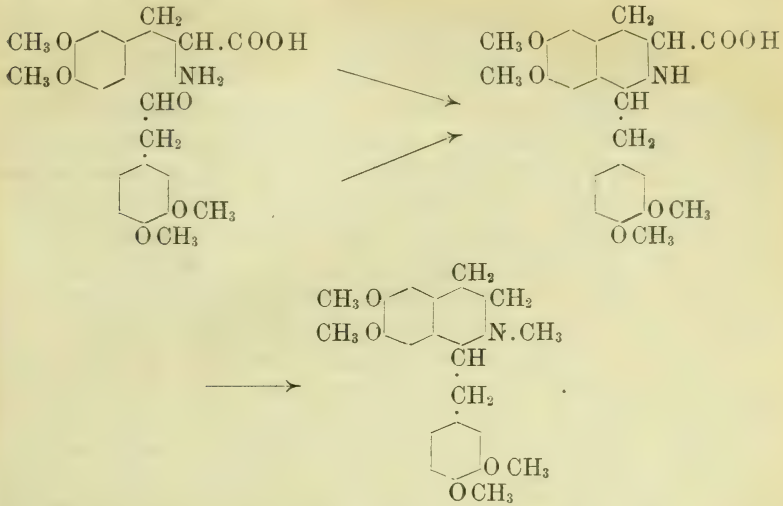
Dieses Resultat scheint uns von Interesse in Bezug auf die Entstehungsweise der Isochinolinalkaloide in der Pflanze zu sein. Vor einigen Jahren hat der eine von uns[1]) die Meinung ausgesprochen, daß alle vegetabilischen Alkaloide als Zerfallprodukte von komplizierter zusammengesetzten stickstoffhaltigen Stoffen zu betrachten seien, daß aber die bei diesem Zerfall primär entstehenden, einfachereren Basen (Protoalkaloide) nachträglichen Kondensationen mit anderen Verbindungen unterliegen, die neben ihnen in der Pflanze vorkommen und unter denen der Formaldehyd, der fortwährend sich in den Blättern bildet, in erster Linie zu nennen ist. Auf Grund dieser Voraussetzungen wurde versucht, die Abstammung der Alkaloide der verschiedenen Hauptgruppen (Pyrrol-, Pyridin-, Indol-, Chinolingruppen) aus den Eiweißstoffen zu erklären. Nur für die Alkaloide der Isochinolingruppe konnte seinerzeit keine befriedigende Interpretation aufgefunden werden. Mit allem Vorbehalt wurde an eine mögliche Bildung derselben aus dem Chlorophyll durch Ringerweiterung des in demselben nach den Arbeiten von Küster anzunehmenden Isoindolkomplexes hingewiesen, aber auf diese Hypothese, die übrigens von keiner experimentellen Tatsache gestützt war, kein besonderer Wert gelegt.

Unsere jetzigen Versuche führen, wie wir glauben, zu einer näherliegenden Erklärung der Entstehung des Isochinolinringes in den pflanzlichen Geweben. Die von uns beobachtete große Leichtigkeit der Bildung dieses Ringes bei der Einwirkung von Formaldehyd auf zwei Hauptprodukte der Eiweißhydrolyse, läßt wohl als annehmbar erscheinen, daß ein solcher Vorgang sich auch in der lebenden Pflanze abspielt. Die so aus den aromatischen Aminosäuren und Formaldehyd gebildeten, relativ einfachen Tetrahydroisochinolin-Verbindungen würden sich dann (nach Verlust der Carboxylgruppe) durch weitere Kondensationen, Methylierungen usw. verschiedentlich komplizieren und so die große und mannigfaltige Reihe der Isochinolin-alkaloide liefern. Letztere würden dann, mit gleicher Berechtigung wie die meisten natürlichen Basen anderer Gruppen, als modifizierte Abbauprodukte der pflanzlichen Eiweißkörper erscheinen.

In ihrer im vorigen Jahre erschienenen Monographie »die Alkaloide« sprechen E. Winterstein und G. Trier eine ähnliche Hypothese über den Ursprung der natürlichen Isochinolinbasen aus. Ihre Erklärung unterscheidet sich aber von der unsrigen dadurch, daß sie die Rolle des Formaldehyds nicht in Betracht zieht. Nach ihrer Ansicht würden die durch Zerfall der Eiweißstoffe entstehenden Amino-

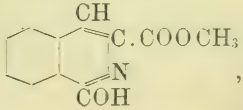
[1]) A. Pictet, Ar. **244**, 389 [1906]; B. **40**, 3771 [1907].

säuren (resp. ihre bereits hydroxylierten oder methoxylierten Derivate) sich mit substituierten Phenylacetaldehyden zu 1-Benzylisochinolinen kondensieren. So würde z. B. das Laudanosin nach folgendem Schema entstehen:



Gegen diese Hypothese könnte man, unserer Ansicht nach, einwenden, daß die betreffenden substituierten Phenylacetaldehyde in den Pflanzen noch nie aufgefunden worden sind, während dagegen ihre niederen Homologe, die substituierten Benzaldehyde, häufig darin vorkommen. Wir glauben daher, daß es zutreffender ist, die Entstehung der Alkaloide der Benzylisochinolingruppe als einen in zwei auf einander folgenden Stufen sich abspielenden Vorgang zu betrachten: erstens Umsetzung der aromatischen Aminosäuren mit Formaldehyd, unter Bildung relativ einfacher Tetrahydro-isochinoline, und zweitens Kondensation derselben in Stellung 1 mit substituierten Benzaldehyden (Vanillin, Methylvanillin, Anisaldehyd, Piperonal, Opiansäure usw.) resp. mit den entsprechenden, aus ihnen durch vorhergehende Reduktion entstandenen Alkoholen. Die folgende Abhandlung bringt den Beweis, daß eine derartige Kondensation tatsächlich möglich ist.

Als Vertreter der ersten Stufe des Vorganges hätte man dann das Hydrokotarnin des Opiums zu betrachten, sowie das unbenannt gebliebene Alkaloid der Formel



,

das F. S. Beattie[1]) in Syndesmon thallictroides entdeckt hat, und welches außerdem das besondere Interesse besitzt, daß es die ursprüngliche Carboxylgruppe des Phenylalanins in sich noch erhalten zeigt.

Experimentelles.

Tetrahydro-isochinolin aus Phenyläthylamin.

5 g ω-Phenyläthylamin werden in ca. 30 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und nach und nach 5 g Methylal eingetragen. Nach 5—6-stündiger Einwirkung dampft man die klare Lösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand, welcher die Chlorhydrate von Tetrahydroisochinolin und von unangegriffenem Phenyläthylamin enthält, in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung bei gelinder Wärme mit Natriumnitrit. Das sich abscheidende Öl, ein Gemisch von Nitrosamin und Phenyläthylalkohol, wird durch Äther extrahiert und ohne weiteres mit granuliertem Zinn und konzentrierter Salzsäure behandelt. Nach Entfernung des Zinns mittels Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung bleibt reines, salzsaures Tetrahydroisochinolin zurück. Die durch Kali in Freiheit gesetzte Base geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 229—230° über. Ausbeute ca. 2 g.

0.1532 g Sbst.: 0.4553 g CO_2, 0.1158 g H_2O.

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.20, H 8.27.

Gef. » 81.05, » 8.40.

Zur weiteren Identifizierung wurden einige Salze der Base mit denjenigen von Tetrahydroisochinolin, erhalten durch Hydrierung des Steinkohlenteerisochinolins, verglichen.

Die beiden Pikrate stellen gelbe Nadeln dar (aus Alkohol) und schmelzen ebenso wie ihr Gemisch bei 195—196°.

Die Chlorplatinate krystallisieren aus verdünntem Alkohol in rotgelben Prismen. Beide schmelzen bei 230°. Mischprobe 230°.

Die Pikrolonate, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten hergestellt, bilden hellgelbe Schuppen. Schmelzpunkt des Salzes aus Isochinolin 260° unter Zersetzung, aus Phenyläthylamin 258—260°, Mischprobe 258°.

Tetrahydro-isochinolin-3-carbonsäure aus Phenylalanin. (Formel I, S. 2031.)

5 g Phenylalanin (racemisches, Schmp. 263°), gelöst in ca. 30 ccm konzentrierter Salzsäure, werden 3—4 Stunden mit 5 g Methylal auf

---

[1]) Am. **40**, 415 [1909].

dem Wasserbad erwärmt und die Lösung zur Trockne verdampft. Man nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, sättigt mit Ammoniak, verjagt den Überschuß desselben durch Kochen und filtriert von etwas unverändertem Phenylalanin und etwas gebildetem Phenyllactimid ab. Die Lösung, welche die neue Säure als Ammoniumsalz neben Chlorammonium enthält, wird mit Kupferacetatlösung versetzt. Es fällt ein blaßblaues, in Wasser auch in der Wärme fast unlösliches Kupfersalz aus. Dieses wird abfiltriert, in heißem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser wieder aufgenommen und die Lösung mit 3—4 Volumina Alkohol versetzt. Dabei setzt sich die freie Säure in großen, perlmutterglänzenden, farblosen Schuppen ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist sie analysenrein. Ausbeute 2 g.

0.1027 g Sbst.: 0.2551 g CO_2, 0.0594 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. C 67.80, H 6.21.
Gef. » 67.74, » 6.43.

Die so gewonnene Säure schmilzt bei 311° unter Aufbrausen. Sie ist unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Wasser. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert sie Kohlendioxyd und geht in Tetrahydro-isochinolin über, welches durch sein Pikrat (Schmp. 195°) und sein Platinsalz (Schmp. 230°), sowie durch die Mischproben mit den entsprechenden Salzen aus Steinkohlenteerisochinolin charakterisiert wurde.

7-Oxy-tetrahydro-isochinolin-3-carbonsäure aus Tyrosin. (Formel II, S. 2031.)

Zu diesem Versuch wurde racemisches Tyrosin von Kahlbaum (Schmp. 307°) verwendet. 2 g des Körpers, in gleicher Weise mit 2—3 g Methylal bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure behandelt, lieferten eine klare, farblose Lösung. Durch Eindampfen derselben erhält man einen Rückstand, welcher in Wasser vollständig löslich ist, also kein Tyrosin, dessen Chlorhydrat durch Wasser hydrolysiert wird, mehr enthält. Ammoniak erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag, welcher sich in einem Überschuß wieder auflöst. Durch Zusatz von Essigsäure bekommt man dann eine beständige, fast weiße, mikrokrystallinische Fällung der freien Säure. Man reinigt sie, indem man dieselbe Behandlung wiederholt; ein Umkrystallisieren ist wegen der Unlöslichkeit der Säure in allen gebräuchlichen Solvenzien nicht ausführbar. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz schmilzt bei 336—338° unter Zersetzung. An der Luft oxydiert sie sich ziemlich rasch. Zur Analyse wurde sie kurze Zeit bei 110° getrocknet.

0.1974 g Sbst.: 0.4487 g CO_2, 0.0937 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62.18, H 5.70.
Gef. » 62.00, » 5.31.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure unter Gasentwicklung und hinterläßt ein dickes, gelbliches, leicht oxydierbares Öl. Dieses wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Bei 18 mm Druck geht es bei 210—220° über. Es besitzt die Eigenschaften eines Phenols und einer sekundären Base, stellt also offenbar 7-Oxy-tetrahydro-isochinolin dar. Es ist in Äther wenig, in Alkohol leicht und mit violettblauer Fluorescenz löslich. Sein Pikrat schmilzt bei 198—201°. Sein Chlorhydrat, über Zinkstaub destilliert, liefert Isochinolin, welches durch sein Platinsalz (Schmp. 263°) identifiziert wurde.

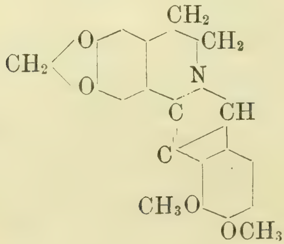
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

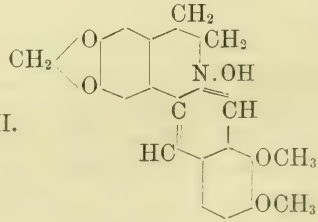
---

265. Amé Pictet und Alfons Gams: Synthese des Oxy-berberins.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Die zuerst von W. H. Perkin jun.[1]) für das Berberin aufgestellte Konstitutionsformel I ist bekanntlich später von J. Gadamer[2]) und F. Faltis[3]) nach zweifacher Richtung hin modifiziert und in Formel II umgeändert worden:

I. 

II. 

Was die in der neuen Formel zutage tretende quaternäre Natur des Berberins betrifft, so scheint sie durch die Untersuchungen von Gadamer außer Zweifel gesetzt zu sein. Nicht ganz so endgültig festgestellt dürfte, unserer Ansicht nach, die abgeänderte Stellung der

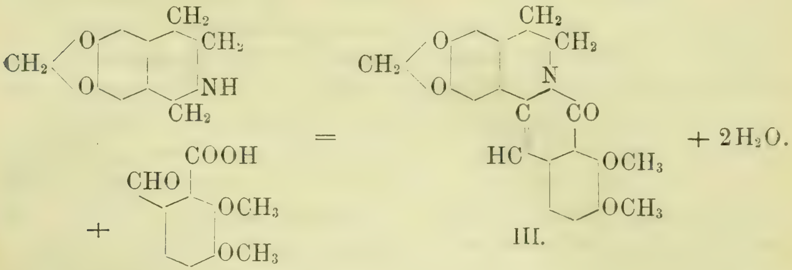
---

[1]) Soc. **57**, 1006 [1890]. [2]) Ar. **239**, 648 [1901].
[3]) M. **31**, 557 [1910].

beiden Methoxylgruppen erscheinen. Nachdem Perkin selbst[1]) dieselbe zuerst aus theoretischen Gründen vorgeschlagen hatte, wollte Faltis sie dadurch als experimentell bewiesen betrachten, daß es ihm gelang, aus dem Phenyldihydroberberin von Freund[2]) durch Oxydation und darauffolgende Kalischmelze Protocatechusäure zu erhalten. Die Anwendung des schmelzenden Kalis entzieht aber, wegen der dabei immerhin möglichen Umlagerungen, diesem Beweise etwas seiner Kraft, so daß er jedenfalls einer Bestätigung bedarf.

Dieser Umstand, sowie das allgemeine Interesse der künstlichen Herstellung des eigentümlichen, dem Berberin zugrunde liegenden Diisochinolinkomplexes, bewegten uns zu synthetischen Versuchen in dieser Körpergruppe. Unter den hier in Betracht kommenden Verbindungen schien uns als der Synthese am leichtesten zugänglich vor allem das Oxyberberin, welches aus dem Berberin zuerst von Perkin[3]) durch Oxydation, später von Gadamer[4]) durch Einwirkung starker Natronlauge erhalten worden ist, und welchem unter Zugrundelegung der zweiten Berberinformel nachstehende Konstitution III zukommt.

Auf den ersten Blick wäre der synthetische Aufbau eines solchen Körpers durch Kondensation von Methylendioxytetrahydroisochinolin (Norhydrohydrastinin) mit Opiansäure nach folgender Gleichung denkbar:

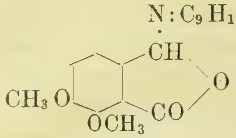
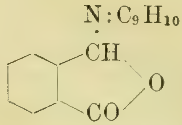


III.

Nun haben aber die erschöpfenden Arbeiten von Liebermann[5]) über die Kondensation der Phthalaldehydsäure und der Opiansäure mit primären und sekundären Aminen gelehrt, daß in allen diesen Fällen die genannten Säuren in ihren Oxyphthalid-Formen reagieren, und daß die Wasserabspaltung stets zwischen der stickstoffhaltigen Gruppe der Base und der Carbinolgruppe des Oxyphthalids erfolgt. So erhielt z. B. Liebermann aus Opiansäure und Tetrahydrochinolin

[1]) Soc. **97**, 305 [1910]. [2]) B. **37**, 4678 [1904].
[3]) Soc. **57**, 1085 [1890]. [4]) Ar. **243**, 35 [1905].
[5]) B. **29**, 174, 183, 2030 [1896].

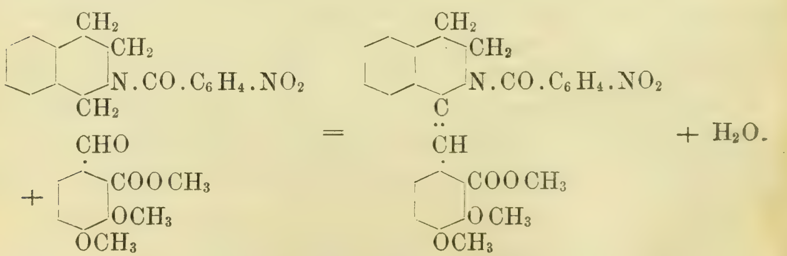
den Körper IV, une sein Schüler Glogauer[1]) aus Phthalaldehydsäure und Tetrahydroisochinolin den Körper V:

IV.  V. .

Um eine Kondensation im Sinne der obigen Gleichung und zwar durch Wasserabspaltung zwischen der Aldehydgruppe der Opiansäure und der 1-Methylengruppe des Norhydrohydrastinins zu bewerkstelligen, war es daher vor allem notwendig, die beiden störenden Carboxyl- und Imidgruppen vorübergehend zu blockieren, und hierfür die freie Opiansäure durch einen ihrer normalen Ester und das Norhydrohydrastinin durch ein *N*-Acylderivat desselben zu ersetzen.

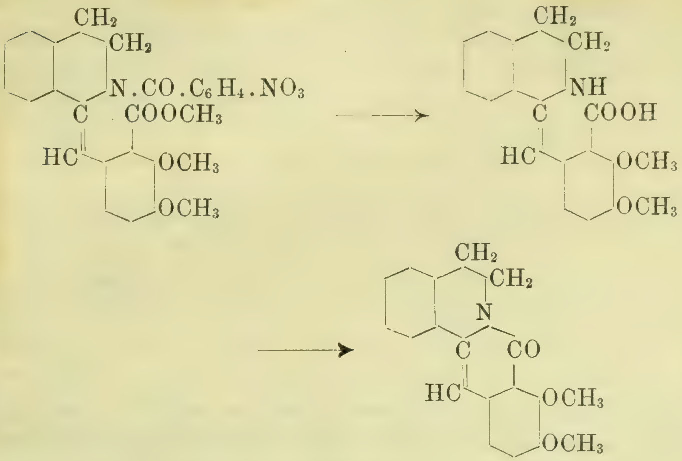
Ehe wir aber das zu diesem Versuche nötige, noch nicht bekannte Norhydrohydrastinin darstellten, wollten wir die Möglichkeit der betreffenden Kondensation an einer einfacheren Base, nämlich Tetrahydro-isochinolin, erproben; wir brachten deshalb *N*-Benzoyl-tetrahydroisochinolin und Opiansäure-*n*-methylester zusammen, erzielten aber trotz Anwendung der verschiedensten Kondensationsmittel keine Einwirkung der beiden Körper aufeinander.

Wir versuchten dann, in dem Benzoylhydroisochinolin das Benzoyl durch ein saureres Radikal zu ersetzen, und wiederholten dieselben Versuche mit dem *o*-Nitrobenzoyl-tetrahydro-isochinolin. Diesmal wurde das gewünschte Resultat erreicht. Löst man äquimolekulare Mengen Opiansäure-*n*-methylester und *N*-*o*-Nitrobenzoyl-tetrahydroisochinolin in konzentrierter Schwefelsäure, läßt längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen und gießt alsdann in Wasser, so fällt ein Kondensationsprodukt aus, welches, wie die Analyse lehrt, durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist. Die weiteren Umwandlungen des Körpers zeigen außerdem, daß die Kondensation in Stellung 1 des Hydroisochinolin-Ringes stattgefunden hat, gemäß folgender Gleichung:



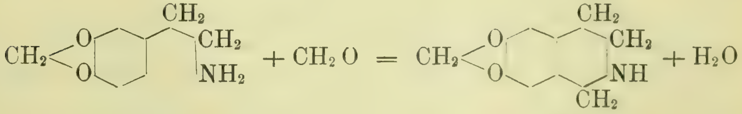
[1]) B. **29**, 2039 [1896].

Verseift man nämlich den genannten Körper mittels alkoholischem Kali bei 150° und säuert an, so bekommt man, neben *o*-Nitrobenzoesäure, eine neutrale Verbindung der Formel $C_{19}H_{17}O_3N$, welche in ihrem Verhalten und Farbenreaktionen große Ähnlichkeit mit Oxyberberin zeigt und sich offenbar unter Schließung eines neuen Pyridonringes folgendermaßen gebildet hat:



Nachdem der Verlauf dieser Reaktionen mit dem Tetrahydroisochinolin festgestellt worden war, blieb es übrig, sie auf das Methylendioxy-tetrahydro-isochinolin (Norhydrohydrastinin) zu übertragen, was keine Schwierigkeit bot; im Gegenteil erwiesen sie sich durch die Gegenwart der substituierenden CH_2O_2-Gruppe erheblich leichter.

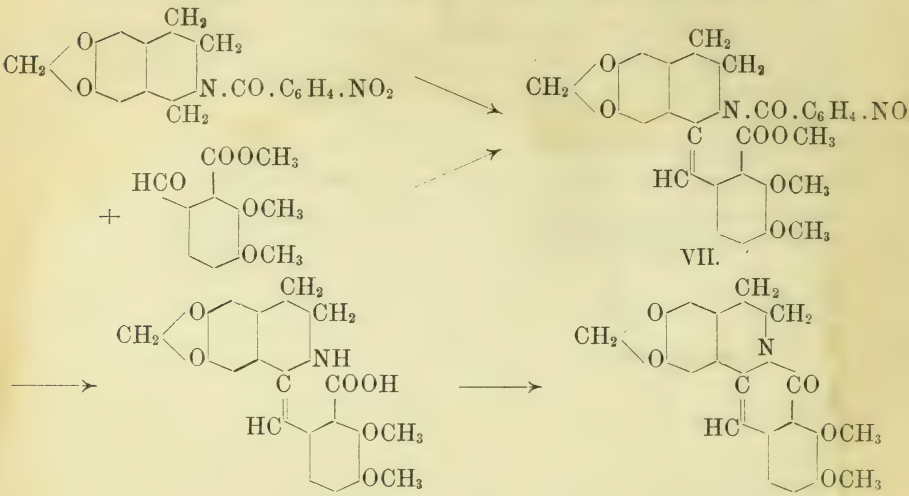
Das zu diesem Zwecke nötige Norhydrohydrastinin stellten wir nach dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von Methylal auf Homopiperonylamin dar:



VI.

Die so erhaltene Base wurde durch *o*-Nitrobenzoylchlorid nach Schotten-Baumann in ihr *N*-*o*-Nitrobenzoylderivat übergeführt, dieses mittels konzentrierter Schwefelsäure mit Opiansäure-methylester kondensiert und das Produkt mit alkoholischem Kali verseift.

Dabei erhielten wir einen Körper der Formel $C_{20}H_{17}O_5N$, welchem seiner Bildung nach die Konstitutionsformel VIII zuzuschreiben ist:



VII. VIII.

Dieser Körper erwies sich als identisch mit Oxyberberin. Damit ist zugleich eine Synthese des Diisochinolinringes des Berberins erzielt und die Stellung der beiden Methoxyle in dem Alkaloid gemäß der Ansicht von Perkin und von Faltis bestätigt.

Die Reduktion des Oxyberberins zu Berberin resp. Hydroberberin ist uns bis jetzt, trotz vieler Versuche nicht gelungen. Wie bereits von Gadamer und von Faltis konstatiert, widersteht Oxyberberin energisch der Hydrierung. Die gewöhnlichen Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, Natrium in kochender äthyl- oder amylalkoholischer Lösung sind ohne irgendwelche Einwirkung. Dasselbe gilt von der elektrolytischen Reduktion in 50-prozentiger Schwefelsäure, welche Tafel[1]) in dem sehr analogen Falle des Strychnins mit Erfolg anwandte. Jodwasserstoffsäure wirkt zwar ein, aber unter Abspaltung der Methylgruppen.

Ein nicht viel besseres Resultat erhielten wir bei Versuchen, den Carbonylsauerstoff des Oxyberberins zuerst durch Chlor zu ersetzen und das so gewonnene Produkt zu reduzieren. Phosphorpentachlorid reagiert leicht auf Oxyberberin unter Bildung eines roten, krystallinischen Körpers. Derselbe ist das Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base. Behandelt man seine rote Lösung in konzentrierter Salzsäure mit granuliertem Zinn, so wird sie entfärbt. Daraus läßt sich eine

[1]) A. **301**, 302 [1898].

farblose Base gewinnen, die zwar Ähnlichkeit mit Tetrahydroberberin aufweist und wie dieses durch gelinde Oxydation wieder tief gelb gefärbte Salze liefert, aber höher schmilzt und noch Chlor enthält. Wir vermuten, daß letzteres in der CH_2O_2-Gruppe steht; H. S. Wellcome und G. Barger[1]) haben nämlich beobachtet, daß verschiedene Piperonylderivate in dieser Gruppe chloriert werden, wenn man sie mit Phosphorpentachlorid in der Wärme behandelt.

Andere ähnliche Versuche mit Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Phosphorpentasulfid usw. sind ebenfalls negativ verlaufen. Trotz dieser Mißerfolge setzen wir unsere Untersuchung über die Überführung von Oxyberberin in Berberin fort.

Experimentelles.

Kondensation von *N*-*o*-Nitrobenzoyl-tetrahydroisochinolin mit Opiansäure-*n*-methylester.

3 g Tetrahydroisochinolin, nach Bamberger und Dieckmann[2]) durch Reduktion von Isochinolin mit Natrium und Alkohol bereitet, werden bei gelinder Wärme mit der äquimolekularen Menge *o*-Nitrobenzoylchlorid und einem Überschuß starker Kalilauge geschüttelt. Es scheidet sich *N*-*o*-Nitrobenzoyl-tetrahydro-isochinolin ab, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, bei 75—76° schmelzende Nadeln bildet. Ausbeute 4.5 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Petroleumäther.

0.1675 g Sbst.: 0.4178 g CO_2, 0.0768 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 68.09, H 4.96.
Gef. » 68.03, » 5.09.

2 g dieser Verbindung werden mit 2 g Opiansäure-*n*-methylester (nach den Angaben von Wegscheider[3]) dargestellt) gemischt, in der 3—4-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und 2 Wochen stehen gelassen. Die anfangs weinrote Lösung wird nach einigen Tagen braun, dann grün, blaugrün und zuletzt dunkelblau. Man gießt sie in Wasser und krystallisiert den entstandenen, orangegelben Niederschlag aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther um. Der Körper bildet dann ein rotgelbes, krystallinisches Pulver. Schmp. 110—112°. Ausbeute 2 g.

0.1818 g Sbst.: 0.4408 g CO_2, 0.0837 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_7N_2$. Ber. C 66.39, H 4.92.
Gef. » 66.13, » 5.12.

---

[1]) Ch. Z. **1909**, Repert. 13.
[2]) B. **26**, 1208 [1893]. [3]) M. **13**, 708 [1892].

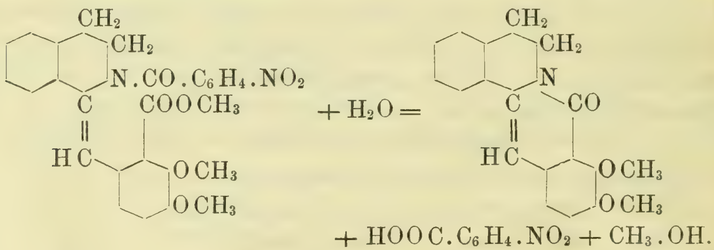
Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Petroleumäther. Zur Verseifung werden 2 g desselben im geschlossenen Rohr mit 15-proz. alkoholischem Kali während 2—3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Inhalt wird dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser behandelt. Die so erhaltene klare Lösung säuert man mit Salzsäure an, worauf eine braunrote Masse ausfällt. Diese ist ein Gemisch zweier Körper, die sich durch Natriumcarbonatlösung leicht trennen lassen; der eine, welcher dabei in Lösung geht, ist *o*-Nitrobenzoesäure; der andere, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 174°, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{17}O_3N$ entspricht. Ausbeute 0.5 g.

0.1516 g Sbst.: 0.4126 g CO_2, 0.0774 g H_2O.

$C_{19}H_{17}O_3N$. Ber. C 74.27, H 5.54.

Gef. » 74.23, » 5.67.

Wie eingangs erörtert, ist seine Entstehung durch Verseifung des Kondensationsprodukts von Nitrobenzoylhydroisochinolin mit Opiansäuremethylester folgendermaßen wiederzugeben:



Er ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, mäßig in Petroleumäther, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Mit Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure gibt er dieselbe violette Färbung wie Oxyberberin.

Methylen-6.7-dioxy-tetrahydro-isochinolin (Norhydrohydrastinin (Formel VI, S. 2039).

Nach den Angaben von Rosenmund[1]) wurde aus Piperonal, durch Kondensation mit Nitromethan und darauffolgende Reduktion, das Chlorhydrat des Homopiperonylamins, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.NH_3Cl$ (Schmp. 208°) dargestellt. 10 g dieses Salzes werden, gemäß dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren, mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 g Methylal wäh-

[1]) B. **43**, 3412 [1910].

rend 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser, fügt Natriumnitritlösung in geringem Überschuß hinzu, schüttelt das gebildete Nitrosamin mit Äther aus und behandelt es mit Zinn und Salzsäure. Das aus dem Reduktionsprodukt in gewöhnlicher Weise gewonnene salzsaure Salz der sekundären Base krystallisiert aus Äther-Alkohol in hübschen, farblosen Blättchen vom Schmp. 255—257°. Ausbeute 2 g. Das entsprechende Platinsalz bildet kleine, blaßrote Prismen und schmilzt bei 218—220°.

Das aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschiedene freie Hydrohydrastinin wurde durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt. Es siedet bei 197—199° unter 50 mm und bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch.

0.1241 g Sbst.: 0.3098 g CO_2, 0.0659 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. C 68.08, H 5.90.
Gef. » 67.80, » 6.21.

N-*o*-Nitrobenzoyl-norhydrohydrastinin.

3 g Norhydrohydrastinin-Chlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und 3 g *o*-Nitrobenzoylchlorid zugesetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade und fügt konzentrierte Kalilauge zu. Nach kräftigem Schütteln und zeitweisem Abkühlen erstarrt das zuerst ölig abgeschiedene Nitrobenzoylderivat. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen Nädelchen, die bei 104° schmelzen. Ausbeute 4.5 g.

0.1312 g Sbst.: 0.3005 g CO_2, 0.0520 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_5N_2$. Ber. C 62.58, H 4.29.
Gef. » 62.47, » 4.40.

Kondensationsprodukt von Nitrobenzoyl-norhydrohydrastinin mit Opiansäure-methylester (Formel VII, S. 2040).

Man mischt 3 g Nitrobenzoylderivat und 2.5 g Opiansäuremethylester und trägt das Gemisch in der 3—4-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure ein. Es tritt eine tiefrote Färbung ein, die nach 14-tägigem Stehen in braun, grün und dunkelblau umschlägt. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisiert. Ziegelrotes Pulver vom Schmp. 156—158°. Ausbeute ca. 2 g.

0.1402 g Sbst.: 0.3239 g CO_2, 0.0581 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_9N_2$. Ber. C 63.16, H 4.51.
Gef. » 63.01, » 4.60.

Oxyberberin (Formel VIII, S. 2040).

1 g des eben beschriebenen Kondensationsprodukts wird im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden mit alkoholischer Kalilauge (15—20-proz.) auf 140—150° erhitzt. Der Inhalt wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es fällt eine braune Substanz aus. Verdünnte Natronlauge entzieht derselben einen sauren Anteil, der sich als *o*-Nitrobenzoesäure erweist. Der unlösliche Rückstand bildet eine bräunliche, krystallinische Masse, die bei 193—195° schmilzt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol oder aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther, erhöht sich der Schmelzpunkt auf 199.5°, indem die Substanz die Gestalt feiner, ganz farbloser, flacher Nadeln annimmt. Ausbeute 0.2 g. Der so gereinigte Körper gab bei der Analyse auf Formel $C_{20}H_{17}O_5N$ scharf stimmende Zahlen.

0.2103 g Sbst.: 0.5264 g CO_2, 0.0946 g H_2O.

$C_{20}H_{17}O_5N$. Ber. C 68.38, H 4.84.

Gef. » 68 27, » 5.00.

Diese Substanz erwies sich als identisch mit dem Oxyberberin, welches wir zum Vergleich aus Berberinsulfat nach dem Verfahren von Gadamer bereiteten. Beide Körper, sowie ihr Gemisch, schmelzen glatt bei 199.5°. Sie lösen sich sehr leicht in kaltem Chloroform, mäßig in siedendem Alkohol und Benzol, leicht und mit schöner blauer Fluorescenz in heißem Xylol. Aus warmem Alkohol oder Benzol krystallisieren sie in derselben Form, schönen, durchsichtigen flachen Nadeln. Mit den verschiedenen Alkaloidreagenzien geben sie beide genau dieselben, meist sehr schöne Farbenreaktionen. Der bereits von Perkin beobachteten intensiven violetten Färbung, die nach Auflösung in 50-proz. Schwefelsäure durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure hervorgerufen wird, können wir noch folgende Reaktionen hinzufügen:

Fröhdes Reagens löst Oxyberberin mit schöner smaragdgrüner Farbe. Wird die Lösung in einem Uhrglas an der Luft stehen gelassen, so erscheint nach wenigen Minuten ein himmelblauer Rand, der immer breiter wird, bis er die ganze Flüssigkeit erfüllt; später schlägt die Farbe ins violett um.

Lafons Reagens gibt ähnliche Färbungen: grün, blau und violett.

Das Reagens von Marquis erzeugt eine braungrüne Farbe, die allmählich braungelb wird.

Bei der Reaktion von Labat (Zusatz einer 5-proz. alkoholischen Gallussäurelösung zur Schwefelsäurelösung des Alkaloids) erhält man eine intensive, blaugrüne Flüssigkeit.

Der einzige Unterschied zwischen Oxyberberin aus Berberin und dem synthetischen Produkt besteht in ihrer Farbe. Während ersteres stets in goldgelben Krystallen erhalten wird, ist letzteres vollkommen farblos. Dies steht aber im besten Einklang mit der von Faltis[1]) gemachten Beobachtung, daß das gelbe Oxyberberin, in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, seine Farbe verliert; er schließt daraus, daß dieselbe von einer durch Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Verunreinigung herrührt, die bei der Reduktion entfärbt wird. Auch dieser Punkt, welcher von Gadamer[2]) bestritten worden ist, wird durch unsere Synthese bestätigt.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

---

266. K. Brand: Über zwei neue Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juli 1911.)

Vor einiger Zeit haben K. Brand und H. Zöller in diesen Berichten[3]) ein bequemes elektrochemisches Verfahren zur Herstellung des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols, $C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 2 \\ NH.OH & 6 \end{array}\right.$ beschrieben. Bei der Darstellung dieser Verbindung als Übungsbeispiel seitens eines Praktikanten des hiesigen physik.-chem. Laboratoriums beobachtete ich zwei noch nicht beschriebene Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-oluols, über die im Folgenden vorbehaltlich näherer späterer Mitteilungen berichtet werden soll[4]).

---

[1]) M. **31**, 570 [1910]. [2]) Ar. **248**, 675 [1910].

[3]) B. **40**, 3330 [1907].

[4]) Hr. Geheimrat Elbs hat die Darstellung des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols als Übungsbeispiel in die Neuauflage seiner bekannten »Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate« aufgenommen, die vor einigen Tagen im Buchhandel erschienen ist. Es steht deshalb zu erwarten, daß auch in anderen Instituten die hier beschriebenen Formen des 2.6-Nitrotolylhydroxylamins erhalten werden. Aus diesem Grunde veröffentliche ich schon jetzt die bisherigen Beobachtungen. Das genaue Studium der verschiedenen Formen des 2-Nitro 6-hydroxylamino-toluols und die Untersuchung der analogen Arylhydroxylamine in der gleichen Richtung sind in Angriff genommen.

Das nach der von Brand und Zöller gegebenen Vorschrift aus der mit Eis versetzten Kathodenflüssigkeit erhaltene rohe Nitrotolylhydroxylamin wurde in kochendem Benzol gelöst. Wider Erwarten schied sich aber das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol beim Erkalten der Benzollösung nicht in den bei früheren Versuchen erhaltenen derben gelben Krystallen ab, sondern in feinen gelben Nadeln. Nach einiger Zeit verwandelten sich die feinen gelben Nadeln in fast farblose — nur ganz schwach rosa gefärbte — derbe Krystalle. Diese wurden abgesaugt und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wobei sich der eben beschriebene Krystallisationsvorgang wiederholte, von grauweißer Farbe erhalten.

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.3, 16.8.

Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften eines Arylhydroxylamins. Auf Grund dieser und der Analyse kann kein Zweifel darüber bestehen, daß sie eine neue Form des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols ist.

Die sich aus der Benzollösung des Nitrotolylhydroxylamins zuerst abscheidenden feinen gelben Nadeln, die sich beim Stehen in die farblosen Krystalle umwandeln, zeigen schon äußerlich große Verschiedenheit von dem von Brand und Zöller früher beschriebenen 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol, denn letzteres scheidet sich in derben gelben Krystallen ab. Die neuerdings erhaltenen feinen gelben Nadeln stellen also eine dritte, und zwar eine höchst unbeständige Form, des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols dar. Während die früher erhaltenen derben gelben Krystalle bei der Berührung mit Krystallen des farblosen Nitrotolylhydroxylamins in Gegenwart von Benzol unverändert bleiben, gehen die feinen gelben Nadeln außerordentlich rasch, manchmal momentan, in die farblosen Krystalle über. Das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol kann demnach in folgenden drei Formen auftreten:

1. Unbeständige gelbe Form, 2. beständige farblose Form und 3. beständige gelbe Form.

Die unbeständigen gelben Krystalle entstehen immer, wenn man eine heiße »krystallkeimfreie« Lösung des farblosen oder des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins in Benzol rasch unter der Wasserleitung abkühlt. Bisher gelang es aber nicht, sie in reinem Zustand vom Benzol zu trennen. Die abgesaugten Krystalle zeigen zwar unter der Lupe noch den Habitus der unbeständigen gelben Form, unter dem Mikroskop lassen sich aber deutlich Krystalle des farblosen oder des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins wahrnehmen. In kurzer Frist sind alle feinen gelben Nadeln in farblose oder aber in beständige gelbe Krystalle übergegangen. Dieser Übergang erfolgt besonders rasch in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. in Gegen-

wart von Benzol, er vollzieht sich aber auch beim Liegen der durch Absaugen vom Lösungsmittel möglichst befreiten Krystalle.

Die Umwandlung des farblosen in das beständige gelbe bezw. des beständigen gelben in das farblose Nitrotolylhydroxylamin gelingt leicht über die unbeständige gelbe Form. Will man das farblose Nitrotolylhydroxylamin in das beständige gelbe überführen, so verwandelt man es zuerst in der eben angegebenen Weise in die unbeständige gelbe Form. Beim Impfen mit einem Krystall der beständigen gelben Form gehen die feinen Nadeln sehr bald in die derben Krystalle der beständigen gelben Form über. In entsprechender Weise verfährt man bei der Umwandlung des beständigen gelben in das farblose Nitrotolylhydroxylamin. Die gegenseitige Umwandlung des farblosen und des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins gelingt aber auch direkt.

Impft man eine »krystallkeimfreie« heiße Benzollösung des farblosen mit einem Krystall des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins und eine Lösung des beständigen gelben mit einem Krystall des farblosen Nitrotolylhydroxylamins, so krystallisiert beim langsamen Erkalten der Lösung im ersten Falle das beständige gelbe, in letzterem das farblose Nitrotolylhydroxylamin aus. Manchmal entstehen aber auch die beiden zuletzt genannten Formen nebeneinander.

Die beständige gelbe Form schmilzt bei 117—117.5°. Die farblose Form geht beim Erhitzen zunächst bei etwa 105° in die gelbe Form über und schmilzt dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens entweder bei 114.5—115° oder aber ebenfalls bei 117—117.5°. Der Schmelzpunkt von 115° kommt wohl einem noch nicht vollständig in die beständige gelbe Form übergegangenen Nitrotolylhydroxylamin zu. Solche Mischungen der farblosen und gelben Form kann man, wie schon oben erwähnt wurde, auch beim Umkrystallisieren des Nitrotolylhydroxylamins aus Benzol erhalten. Äußerlich sind sie oft kaum von der reinen beständigen gelben Form zu unterscheiden.

Der Schmelzpunkt der unbeständigen gelben Form des Nitrotolylhydroxylamins ist noch nicht mit Sicherheit festgelegt.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

267. Bernardo Oddo: Über die Bestimmung aktiven Wasserstoffs in organischen Molekülen.

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Die Bestimmung aktiven Wasserstoffs in organischen Molekülen geschieht bisher in der Weise, daß man das Volumen des Methans mißt, welches die zu untersuchende Substanz in Berührung mit Methylmagnesiumjodid entwickelt. Durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel gelang es Zerewitinoff[1]), die Schwierigkeiten, denen Hilbert und Sudborough[2]) noch begegneten, zu überwinden. Obwohl nämlich diese Base, wie ich in einer früheren Arbeit[3]) gezeigt habe, mit magnesiumorganischen Verbindungen unter Bildung von Körpern der Formel:

$$(C_5H_5N)_2 . JMgR . O(C_2H_5)_2$$

reagiert, verändert sie doch nicht die Grundeigenschaften der Magnesiumderivate und ihr charakteristisches Verhalten gegenüber den verschiedenen Verbindungen. Es war meine Absicht, zu untersuchen, ob es möglich wäre, die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs auch auf gewichtsanalytischem Wege durchzuführen. Es sind dann nur zwei Wägungen eines einfachen und handlichen Apparates erforderlich; man gewinnt ferner den nicht unerheblichen Vorteil, je nach der Molekulargröße und der Anzahl der vorhandenen aktiven Wasserstoffatome, ziemlich bedeutende Substanzmengen anwenden können.

Meine dahin zielenden Versuche sind erfolgreich gewesen.

Bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindung bin ich von Äthyljodid ausgegangen, da das so entwickelte Äthan ein höheres Molekulargewicht als Methan besitzt, und habe Isoamyläther (Sdp. 173°) als Lösungsmittel angewandt. Für die zu untersuchende Substanz wurde wasserfreies Pyridin, Isoamyläther, Anisol, Toluol oder Ligroin (Sdp. 140—150°) zur Lösung benutzt.

Die besten Resultate wurden bei der Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel erhalten; mit den anderen Lösungsmitteln habe ich in einigen Fällen Zahlen bekommen, welche kaum die Hälfte der Theorie erreichen. Dies ist mir besonders bei den Fettsäuren begegnet, und ich nehme mir vor, zu untersuchen, ob dies irgendwie mit ihrem hohen Molekulargewicht zusammenhängt. Ich werde ferner in kurzem über im Gange befindliche Versuche berichten, die bezwecken, das ganz anomale Verhalten des Phenolphthaleins aufzu-

---

[1]) B. **40**, 2023 [1907]; **41**, 2233 [1908]; **43**, 3590 [1910].

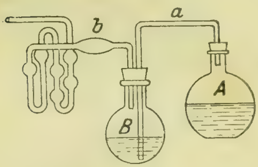
[2]) Soc. **85**, 933 [1904].

[3]) G. **34**, II, 420 [1904].

klären. Bei diesem Indikator ist in Gegenwart wasserfreier Lösungsmittel (Pyridin nicht ausgenommen) keine Hydroxylgruppe nachweisbar. Dies scheint mir nicht ohne Interesse zu sein im Hinblick auf die zahlreichen und verschiedenartigen Arbeiten der letzten Jahre, die sich mit der Theorie der Indikatoren befassen.

Zur Darstellung des Äthylmagnesiumjodids benutzte ich den einen der beiden Kolben, aus denen der kleine Apparat besteht. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden, der seinerseits durch Schwefelsäure abgeschlossen ist. Zu dem von mir angewandten Magnesiumband wurde etwas weniger als die theoretisch dafür notwendige Menge Alkyljodid und darauf das zehnfache Volumen Isoamyläther gefügt.

Die Anwendung des Alkyljodids in theoretisch unzureichender Menge empfiehlt sich, damit man sicher ist, daß es vollständig in Reaktion tritt und daß kein unverändertes Alkyljodid mit dem Äthan entweichen kann. Nach halbstündigem Erwärmen erhält man die Lösung der Organomagnesiumverbindung, deren Menge natürlich je nach der Art und Menge der zu untersuchenden Substanz verschieden sein muß. Meine Versuchsbedingungen wurden immer so gewählt, daß etwa 0.1 g Äthan entstehen konnte.



Der kleine Apparat, dessen ich mich bediente, besteht, wie es die Zeichung zeigt, aus zwei kleinen Kolben aus dünnem Glas. Der eine, *B*, ca. 50 ccm groß, hat einen runden Boden und enthält die Lösung des Äthylmagnesiumjodids in Isoamyläther, die vorher in demselben Kölbchen hergestellt wurde; in dem anderen Kolben *A*, der einen flachen Boden hat, ist die zu untersuchende Substanz erst abgewogen und dann mit einem geeigneten Lösungsmittel in Lösung gebracht worden.

Das beiderseits offene Glasrohr *a* steckt in luftdicht schließenden Gummistopfen. Das ebenfalls durch den Gummistopfen von *B* befestigte Stück *b* geht in eine Glaskugel über, die mit fest zusammengedrückter Glaswolle gefüllt ist; an diese schließt sich noch eine Reihe kleiner, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Kugeln an.

Nachdem man die Tara des ganzen Apparats, welche zwischen 80 und 90 g schwankt, festgestellt hat, verbindet man das Ende von *b* mit einem U-Rohr, in welchem Ätzkali und Calciumchlorid enthalten ist; an dieses U-Rohr schließt sich eine Flasche mit alkalischer Pyrogallussäure-Lösung, wodurch der Luftsauerstoff absorbiert und die metallorganische Verbindung vor Veränderung geschützt wird. Mittels eines Stückchens Kautschukschlauchs, das man an der die Pyrogallussäure enthaltenden Flasche befestigt, saugt man nun einige Luftblasen

an. Der Druck vermindert sich in *A*, und wenn man mit dem Ansaugen aufhört, so steigt die Lösung des Äthylmagnesiumjodids von *B* in das Rohr *a*. Man beobachtet, ob sich das Flüssigkeitsniveau im Rohr einige Minuten auf gleicher Höhe erhält, die Apparatur also dicht ist.

Alsdann saugt man eine größere Luftmenge an und bewirkt so das Übersteigen der Äthylmagnesiumjodid-Lösung nach *A*. Nun erfolgt die Bildung von Äthan, welches durch *a* entweicht. Es wird von den Dämpfen des Lösungsmittels vollständig befreit, indem es *B*, welches in Eis gekühlt wird, dann die Kugel mit Glaswolle und endlich die Schwefelsäure passiert. Wenn die Gasentwicklung aufhört, läßt man von neuem etwas metallorganische Verbindung nach *A* übersteigen, schüttelt *A* gut um, und wiederholt diese Operationen, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und den meisten Hydroxylverbindungen, wie auch mit Körpern, welche die Gruppen NH oder SH enthalten, vollendet sich bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur; in manchen Fällen erfolgt starke Wärmeentwicklung, und es empfiehlt sich dann, zunächst auch *A* in kaltem Wasser zu kühlen, damit man die Gasentwicklung regulieren und eine Reaktion des Pyridins selbst mit der metallorganischen Verbindung verhindern kann. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel ist dies nicht notwendig; im Gegenteil empfiehlt es sich, nach Aufhören der Gasentwicklung *A* in ein 50—60° warmes Wasserbad zu tauchen und zur Vollendung der Reaktion zu schütteln.

Man wartet dann, bis der Apparat die Temperatur der Umgebung vollständig wieder angenommen hat, trennt *b* wieder von der Flasche mit Pyrogallussäure und wägt von neuem: die Gewichtsdifferenz gibt die Menge des entwichenen Äthans an[1]).

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen berechnet sich nach der Formel:

$$\text{I.}\quad x = \text{OH}\ \% = \frac{C \cdot 17.008 \cdot 100}{30.04 \cdot P} = 56.6178\ \frac{C}{P};$$

hierin ist 17.008 = OH, 30.04 das Molekulargewicht des Äthans; 56.6178 ist der aus den drei konstanten Größen abgeleitete Faktor

[1]) Eigentlich müßte man vor der Wägung wieder eine Luftatmosphäre in dem Apparate herstellen; indessen darf man keine Luft einleiten, da sie mit der metallorganischen Verbindung reagieren würde. Glücklicherweise ist aber die Dichte des Äthans fast gleich derjenigen der Luft; für 1000 ccm beträgt die Differenz 0.0487 g bei 0° und 760 mm: bei dem geringen Volumen des benutzten Apparates kann der Fehler vernachlässigt werden.

C ist die gefundene Äthanmenge, P das Gewicht der angewandten Substanz.

Die Zahl der im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen berechnet sich nach der Formel:

$$\text{II.}\quad y = \frac{C \,.\, D}{P \,.\, 30.04},$$

worin C und P ihre Bedeutung behalten und D das Molekulargewicht der angewandten Substanz ausdrückt. In der folgenden Tabelle stelle ich die mit einigen Alkoholen, Phenolen und Säuren erhaltenen Resultate zusammen.

Die Methode ist auch auf Oxime anwendbar; ich gebe die Werte für das bis jetzt allein untersuchte Campheroxim an.

Tabelle 1.

	Angewandte Substanz	Gefundenes Äthan	Prozente OH		Zahl der OH-Gruppen im Molekül	
	g	g	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Äthylalkohol	0.2020	0.1360	38.11	36.92	1.03	1
Propylalkohol	0.3012	0.1488	27.97	28.31	0 98	1
Isoamylalkohol	0.3780	0.1202	18.00	19.30	0 93	1
Cetylalkohol	1.5964	0.1564	5 54	7.02	0.79	1
Äthylenglykol	0.1402	0.1422	57.42	54.84	2.02	2
Propylenglykol	0.2292	0.1828	45.15	44.74	2.01	2
Allylalkohol	0.2190	0.1038	26.83	29.30	0.91	1
Geraniol	0 8240	0.1632	11.21	11.03	1.01	1
Erythrit	0.1910	0.1794	53 17	55.72	3.81	4
Mannit	0.1249	0.1201	54.44	56 04	5.82	6
Benzylalkohol	0.4148	0.1164	15.88	15.74	1.00	1
Methylphenylcarbinol	0.4832	0.1118	13 09	13 93	0.93	1
Triphenylcarbinol	0.7904	0 0960	6.87	6.53	1.05	1
Menthol	0.5914	0.1130	10 81	10 89	0 99	1
Phenol	0.4486	0.1626	20.52	18.08	1.13	1
Resorcin	0.1704	0.1001	32 25	30.91	2 15	2
β-Naphthol	0.4106	0 0801	11.04	11.80	0 93	1
Benzoin	0.5894	0.0862	8.28	8.02	1.03	1
Essigsäure	0.1946	0 0798	23.21	28.33	0.81	1
Normal-Buttersäure	0.3416	0.1105	18.31	19 31	0.94	1
Salicylsäure	0.2126	0.0901	23.99	24.64	1 94	2
Benzolsulfinsäure	0.3710	0.0746	11.38	11.97	0 95	1
Campheroxim	0.2937	0.0620	11.95	10.18	1.17	1

Enthält eine Substanz andere Gruppen als OH, z. B. NH, NH_2, SH, oder auch Krystallwasser, so berechnet man den aktiven Wasserstoff und bedient sich dazu der Formel:

$$\text{III.}\quad x_1 = H\,\% = \frac{C \,.\, 1.008 \,.\, 100}{30.04 \,.\, P} = 3.3555\,\frac{C}{P}.$$

Zur Berechnung der Zahl der im Molekül vorhandenen aktiven Wasserstoffatome dient die Formel II. Die folgende Tabelle enthält die mit den untersuchten Substanzen erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

	Angewandte Substanz g	Gefundenes Äthan g	Prozente H Gefunden	Prozente H Berechnet	Zahl der H-Atome im Molekül Gefunden	Zahl der H-Atome im Molekül Berechnet
Pyrrol	0.2016	0.0896	1 47	1.49	0.99	1
Indol	0.1422	0.0298	0 69	0 85	0.81	1
Methylketol	0.1521	0 0341	0.74	0.76	0.97	1
Skatol	0.1231	0.0279	0 74	0 76	0.97	1
Carbazol	0.5070	0 0910	0.60	0.60	0.99	1
Diäthylamin	0 3145	0.1269	1 35	1.37	0.98	1
Diphenylamin	0.5305	0.0952	0 60	0.59	1.01	1
Succinimid	0 3480	0.1009	0.97	1.01	0 95	1
Thioessigsäure	0.1206	0.0369	1.02	1.32	0.77	1

Meine Methode wird sich jedenfalls auch auf anorganische Verbindungen anwenden lassen. Dahin zielende Versuche sind im Gange.

Pavia. Universitäts-Institut für allgemeine Chemie. Mai 1911.

---

268. Adolf Kaufmann und Alberto Albertini: Über Cyan-cyclaminane. III[1]).

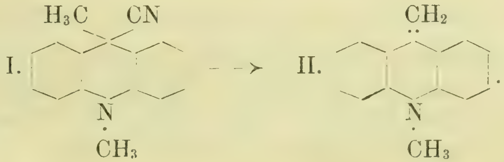
(Eingegangen am 26. Juni 1911.)

Unter den quartären Halogenalkylaten des Chinolins und ähnlicher Basen nehmen diejenigen infolge abnormer Eigenschaften eine besondere Stellung ein, die in der α- oder γ-Stellung zum Ringstickstoffatome eine Methylgruppe enthalten. Während aus den meisten Alkylchinoliniumsalzen durch Alkalien infolge intramolekularer Umlagerungen aus den primär entstehenden quartären Ammoniumhydroxyden farblose Pseudobasen sich bilden, die durch Oxydation in die wohldefinierten α-Chinolone übergeführt werden, neigen die Halogenalkylate des Chinaldins und des Lepidins zur Bildung komplexer Farbstoffmoleküle. Welchen Reaktionsvorgängen die Entstehung der Cyanine und Isocyanine zuzuschreiben ist, konnte

[1]) B. **42**, 1999, 3776 [1909].

vorläufig nicht eindeutig festgelegt werden. Nach E. Vongerichten und C. Höfchen[1]) wäre der eigentliche Träger der Isocyanreaktion eine durch Wasserabspaltung aus der Carbinolbase entstehende tertiäre, ungesättigte Isobase, die allerdings vorläufig in reiner Form nicht isoliert ist. Dagegen haben R. Brunner[2]) aus Indoliniumbasen, H. Decker[3]) aus Papaveriniumbasen durch Wasserabspaltung aus den primären Ammoniumhydroxyden tertiäre, ungesättigte Alkylenbasen, sogen. Isobasen erhalten, die konstitutiv der Isobase des Chinaldins sehr nahe stehen müssen.

Auch mit dem Methylacridin waren von H. Decker[4]) Versuche zur Herstellung der Methylenbase ausgeführt worden, ohne daß bei der leichten Veränderlichkeit der sich bildenden Produkte das gesteckte Ziel erreicht worden wäre. Da uns die Isolierung einer solchen Base für anderweitige Untersuchungen von gewisser Wichtigkeit erschien, versuchten wir auf anderem Wege, nämlich durch Abspaltung von Cyanwasserstoff aus dem noch unbekannten 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan (Formel I) zu einer Methylenbase (Formel II) zu gelangen.



Es zeigte sich aber, daß dieses Cyanderivat den früher beschriebenen Homologen dieser Reihe an Beständigkeit nicht nachsteht und selbst ein längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verträgt, ohne Veränderung zu erleiden. Analog verhält sich das 10-Methyl-9-benzyl-9-cyan-acridan.

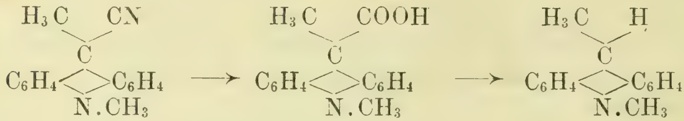
Die umgelagerte, an Kohlenstoff gebundene Cyangruppe haftet also mit großer Festigkeit im Molekül, und nur durch Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren auf hohe Temperaturen und unter Druck ist es früher[5]) möglich gewesen, sie in Form von Blausäure und unter Rückbildung der ursprünglichen quartären Salze abzuspalten.

Erfolgreicher als die Versuche über die Darstellung der Isobase waren die Untersuchungen, die wir über die Verseifbarkeit der Cyan-acridane zu den entsprechenden Carbonsäuren anstellten.

---

[1]) B. **41**, 3056 [1908]. [2]) B. **37**, 520 [1904]. [3]) M. **21**, 156.
[4]) B. **38**, 2502 [1905]. [5]) B. **42**, 2008 [1909].

Aus dem 9-Phenyl-cyan-acridan ließ sich zwar die Säure, wohl infolge sterischer Hinderung durch die Triphenylmethan-gruppierung, in keiner Weise gewinnen, und ebenso ließ sich das einfachste *N*-Methyl-9-cyan-acridan wegen seiner Oxydationsfähigkeit zu *N*-Methyl-acridon zur Verseifung nicht gebrauchen. Dagegen gibt 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan (Formel III) ohne Schwierigkeit eine Carbonsäure (Formel IV), die leicht, schon beim Umkrystallisieren, Kohlensäure abgibt und in das zugrunde liegende Acridan übergeht.



III. IV. V.

Durch Überführen in die Carbonsäuren sind diese Cyanderivate als echte organische Nitrile endgültig charakterisiert.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von A. Albertini und R. Widmer.)

Das Methylacridin wurde nach den Angaben von Bernthsen[1]) dargestellt und nach der Methode von Königs[2]) über das Tartrat gereinigt. Zur Charakteristik wurden einige Salze dargestellt, die zur raschen Erkennung geringer Mengen der Base sehr dienlich waren.

N-Methyl-acridin-tartrat krystallisiert aus Wasser in seidenglänzenden, grünlichen Nadeln, die bei 153—154° unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1157 g Sbst.: 0.2439 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.1648 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{14}H_{11}N.C_4H_6O_6.2H_2O$. Ber. C 57.00, H 5.5, N 3.7.
Gef. » 57.50, » 5.6, » 3.7.

9-Methyl-acridin-pikrat, aus der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure niedergeschlagen, krystallisiert in grünlich-gelben Nadeln, die bei 213—214° schmelzen und stets ein Molekül Krystallalkohol enthalten, das über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum langsam abgegeben wird[3]).

0.9043 g Sbst.: 0.1451 g C_2H_5OH. — 0.1081 g Sbst.: 22.36 g CO_2, 0.0365 g H_2O. — 0.0982 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 709 mm).

---

[1]) A. **192**, 29. [2]) B. **32**, 3607 [1899].

[3]) H. Decker, B. **38**, 2502 [1905] gibt den Schmp. 220—221° an und erwähnt den Krystallalkoholgehalt nicht.

$C_{20}H_{14}O_7N_4.C_2H_5OH$. Ber. C 56.4, H 4.3, N 12.0, C_2H_5OH 9.8.
Gef. » 56.4, » 3.8, » 12.2, » 10.1.

Quecksilberdoppelsalz. Charakteristische gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 258°.

0.1502 g Sbst.: 0.1053 g HgS.

$C_{14}H_{11}N.3HgCl_2$. Ber. Hg 59.8. Gef. Hg 60.2.

Mit Methyljodid vereinigt sich die Base bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°. Das Jodmethylat bildet goldglänzende Blättchen, deren Staub die Atmungsorgane stark angreift. Es zersetzt sich von 200° an und schmilzt bei 235—245° (Bernthsen gibt 185° an).

Dimethylsulfat addiert sich schon bei 80°. Aus der wäßrigen Lösung des Additionsprodukts fällt überschüssiges Kochsalz das Chlormethylat als gelbe glitzernde Blättchen aus. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und schmilzt unscharf bei ca. 200°. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.1107 g Sbst.: 0.2466 g CO_2, 0.0654 g H_2O. — 0.8598 g Sbst.: 0.1593 g H_2O.

$C_{15}H_{14}NCl.3H_2O$. Ber. C 60.6, H 6.7, H_2O 18.2.
Gef. » 60.7, » 6.6, » 18.5.

Das Chlormethylat gibt mit Platinchoridlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, der bei 252—255° schmilzt. Mit Pikrinsäure[1]) in alkoholischer Lösung fallen braune Nadeln aus, die bei 193—194° verpuffen.

0.1259 g Sbst.: 0.2675 g CO_2, 0.0445 g H_2O.

$C_{21}H_{16}N_4O_7$. Ber. C 57.8, H 3.7.
Gef. » 57.9, » 3.9.

Eine wäßrige Lösung des 9-Methyl-acridin-chlormethylates gibt auf Zusatz der berechneten Menge Cyankalium vorerst eine Trübung, dann einen mehr oder weniger gefärbten harzigen Niederschlag. Es empfiehlt sich daher, wie in der Chinolinreihe[2]), das Cyanderivat in statu nascendi mit Äther (oder Benzol) auszuziehen. Der Niederschlag wird davon sofort aufgenommen. Bleibt die wäßrige Lösung klar, so wird sie abgelassen, die Ätherlösung mit geglühter Pottasche getrocknet und auf dem Wasserbade destilliert. Es hinterbleibt ein braunrotes Öl, das nur selten erstarrt. Verreibt man es aber mit verdünnter Salzsäure, so gehen der stets als Nebenprodukt sich bildende Farbstoff und andere basische Körper vollkommen in Lösung, während das Cyan-acridan ungelöst als brauner Rückstand zurückbleibt. Es wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Farblose Krystalle, die bei 123° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie. Die Substanz ist schwer verbrennbar.

---

[1]) B. **38**, 2502 [1905]. [2]) B. **42**, 3776 [1909].

0.1947 g Sbst.: 0.5832 g CO_2. — 0.2059 g Sbst.: 0.6197 g CO_2, 0.1128 g H_2O. — 0.1170 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 709 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0.
Gef. » 81.7, 82.1, » 6.1, » 11.3.

In reinem Zustande ist das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan, wie alle übrigen Homologen dieser Reihe, sehr beständig. Es läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ja selbst aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren.

Mit Pikrinsäure gibt es in alkoholischer Lösung ein in prachtvollen, dunkelbraunen Blättchen krystallisierendes Pikrat. Dies schmilzt bei 138—139° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. In Wasser oder verdünntem Alkohol dissoziiert es sofort in Pikrinsäure und das Nitril.

0.1366 g Sbst.: 18.7 ccm N (20.5°, 715 mm).

$C_{22}H_{17}O_7N_5$. Ber. N 15.10. Gef. N 14.60.

In derselben Weise bereitet sich aus dem Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Benzylacridin[1]) mit Cyankalium das *N*-Methyl-9-benzyl-9-cyan-acridan.

0.1194 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{22}H_{18}N_2$. Ber. N 9.00. Gef. N 9.30.

Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei 125° (unkorr.) schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich und es verhält sich in seiner Beständigkeit analog dem 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan.

Verseifung der Cyan-acridane.

Aus Mineralsäuren lassen sich die Cyanderivate im allgemeinen unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur und unter Druck aber werden unter Blausäureabspaltung die ursprünglichen quartären Salze regeneriert[2]). Eine Überführung der Nitrile in die Carbonsäuren ist also nur mit alkalischen Verseifungsmitteln möglich.

Da das 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan das am leichtesten zugängliche Produkt ist, hatten wir eine große Zahl von Versuchen angestellt, um es in die 10-Methyl-9-phenyl-acridan-carbonsäure überzuführen, alle jedoch mit negativem Erfolg. Es liegt hier offenbar ein ähnlicher Fall sterischer Hinderung durch die Triphenylmethangruppierung vor, wie sie Biltz[3]) schon bei der Verseifung des Triphenylessigsäurenitrils konstatiert hat.

---

[1]) B. **37**, 1566 [1904]. [2]) B. **42**, 2008 [1909]. [3]) A. **296**, 253.

Von den vielen Bemühungen sei zusammengestellt: Auch bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem oder wäßrigem Kali war keine Ammoniakentwicklung nachzuweisen. Bei einer Temperatur von 140° hatte Kalilauge unter Druck nicht eingewirkt. Die Methode von Radziszewski[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd und Kali blieb erfolglos.

Erhitzt man mit alkoholischem Kali im Druckrohre auf 130—140°, so krystallisieren aus dem rötlich gefärbten, nach unreinem Acetamid riechenden Röhreninhalt beim Erkalten lange, weiße Nadeln, die durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt, bei 105° schmelzen.

0.1702 g Sbst.: 0.5519 g CO_2, 0.0949 g H_2O.

$C_{20}H_{17}N$. Ber. C 88.60, H 6.20.

Gef. » 88.50, » 6.20.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die letztere Lösung ist deutlich gelb, die anderen farblos. In Mineralsäuren löst sich die Substanz beim Erwärmen leicht mit gelber Farbe und der charakteristischen grünen Fluorescenz der Acridiniumsalze. Solche Lösungen sind sehr oxydabel und geben nach einiger Zeit beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr. Nach all diesen Eigenschaften zu schließen, kann wohl kein Zweifel darüber herrschen, daß dieser Körper identisch ist mit dem zuerst von Bernthsen[2]) beschriebenen 10-Methyl-9-Phenyl-acridan; dieses hatte Bernthsen einerseits durch Methylieren des 9.10-Dihydro-phenyl-acridins, andererseits durch Reduktion des Phenylacridin-chlormethylates erhalten. Statt einer Verseifung der Nitrilgruppe hat also durch Einwirkung mit alkoholischem Kali eine Abspaltung von Blausäure und Reduktion stattgefunden, analog der Bildung von Triphenylmethan und Blausäure aus dem Triphenylessigsäurenitril.

Behandelt man das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan in derselben Weise, so läßt sich die durch Verseifung der Nitrilgruppe entstehende Carbonsäure isolieren. Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Cyanderivates mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge während 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. In der Röhre findet sich dann ein gelber Körper vor, der nach dem Oeffnen derselben größtenteils wieder in Lösung geht. Es entweicht dabei Ammoniak. Der Röhreninhalt wird hierauf mit verdünnter Natronlauge versetzt, aufgekocht und filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure krystallisieren nach kurzer Zeit kleine, bräunliche Nadeln. Sie sind äußerst leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Aus Benzol erhält man durch Verdunsten hübsche, weiße

[1]) B. **18**, 355 [1885]. [2]) B. **16**, 1816 [1883].

Würfel; aus verdünntem Alkohol weiße, glitzernde Blättchen. In heißem Wasser ist die Substanz mit prachtvoller, blauer Fluorescenz schwerer löslich.

0.1131 g Sbst.: 0.3141 g CO_2, 0.0605 g H_2O. — 0.1219 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 710 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.80, H 5.80, N 5.50.
Gef. » 75.70, » 5.90, » 5.50.

Es liegt also die gesuchte Carbonsäure vor.

9.10-Dimethyl-acridan-carbonsäure-(9) fängt bei 130° an sich zu schwärzen und schmilzt bei 160° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Kohlensäure wird aber auch schon beim längeren Erhitzen mit Wasser abgespalten und es bildet sich dabei derselbe Körper, der auch als Hauptprodukt bei der Verseifung erhalten wird und sich infolge der Unlöslichkeit in der verdünnten, alkoholischen Kalilauge leicht von derselben trennen läßt. Aus Alkohol krystallisiert es in gelblich gefärbten lanzettförmigen Blättchen, die bei 137° schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 0.3687 g CO_2, 0.0776 g H_2O. — 0.1452 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 709 mm).

$C_{15}H_{15}N$. Ber. C 86.10, H 7.20, N 6.70.
Gef. » 85.90, » 7.40, » 6.50.

9.10-Dimethyl-acridan ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist identisch mit dem Produkt, das kürzlich M. Freund und G. Bode[1]) durch Einwirkung von Methyljodid-Grignard-Lösung auf Acridin-jodmethylat erhalten haben und für welches sie den Schmelzpunkt zu 135—140° angeben.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

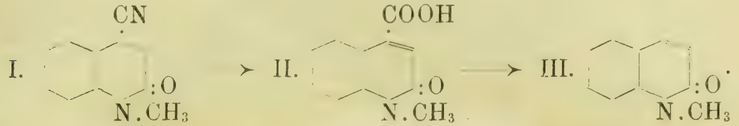
269. Adolf Kaufmann und Robert Widmer: Über Cyan-cyclaminane IV. Synthese von Cinchoninsäuren.

(Eingegangen am 26. Juni 1911.)

Vor zwei Jahren haben A. Kaufmann und A. Albertini[2]) gezeigt, daß den aus den Cyan-chinolanen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs sich bildenden Oxydationsprodukten die Konstitution von N-Alkyl-4-cyan-2-chinolonen (Formel I) zukommt, die durch Verseifung in die bekannten N-Alkyl-2-chinolon-4-carbon-

[1]) B. 42, 1756 [1909]. [2]) B. 42, 3776 [1909].

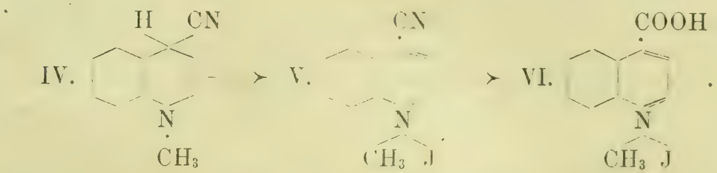
säuren (Formel II) übergehen, und die ihrerseits zu den *N*-Alkyl-2-chinolonen (Formel III) abgebaut werden können.



Die Bildung der 4-Cyanchinolone durch Oxydation der Cyanchinolane setzte aber aller Wahrscheinlichkeit nach voraus, daß auch schon in diesen Produkten die Cyangruppe am γ-Kohlenstoffatom des Moleküls gebunden sei. Eine solche Annahme widerspricht zwar den herrschenden Anschauungen über die Orientierung der wandernden Gruppe [OH, CN] im Chinolinkerne, und es ist nicht einzusehen, warum die Cyangruppe in diesem Falle bei der Transposition nicht ebenso die α-Stellung des Moleküls bevorzugt, wie es A. Reißert[1]) vor einigen Jahren bei der Bildung der *N*-Benzoyl-2-cyan-chinolane einwandfrei nachgewiesen hatte.

Daß trotzdem den *N*-Alkyl-cyan-chinolanen die Struktur von Dihydro-cinchoninsäure-nitrilen zuzusprechen ist, wie wir dies schon anfänglich vermuteten, läßt sich durch die folgenden Versuche leicht beweisen:

Oxydiert man *N*-Methyl-4-cyan-chinolan (Formel IV) mit alkoholischer Jodlösung, so verwandelt es sich glatt in das Jodmethylat des γ-Cyan-chinolins (Formel V). Dieses Nitril geht durch Verseifung in das Jodmethylat der Cinchoninsäure (Formel VI) über.



Beide Jodide geben durch Oxydation mit alkalischer Ferricyanidlösung die schon beschriebenen α-Chinolone; mit feuchtem Silberoxyd endlich verwandelt sich das Cinchoninsäurejodmethylat in das des öfteren charakterisierte *N*-Methyl-cinchoninsäure-betain um. Alle diese Produkte wurden mit den durch andere Methoden gewonnenen Derivaten direkt verglichen und ihre Identität mit denselben mit genügender Sicherheit festgestellt.

---

[1]) B. **38**, 3415 [1905].

Wiederholt ist in der Literatur schon angeführt worden, daß sich die Halogenalkylate von Chinolinbasen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Halogenalkyl und tertiäre Base spalten[1]). Für die Darstellung des Cinchoninsäurenitrils eignet sich die Methode vorzüglich, da das γ-Cyanchinolin außerordentlich leicht flüchtig ist und in prachtvollen weißen Krystallen rasch sublimiert.

Auch eine Beobachtung, die der eine von uns gelegentlich anderer Untersuchungen gemacht hatte, verdient hier Erwähnung. Es wurde nämlich gefunden, daß im allgemeinen Cyclaminone durch Destillation über Zinkstaub unter Abspaltung des Alkyls zur Cyclaminbase reduziert werden.

So gibt:

Methylacridon ⟶ Acridin; Methyl-α-chinolon ⟶ Chinolin;

und ebenso 4-Cyan-N-methyl-2-chinolon ⟶ Cinchoninsäurenitril, wenn auch mit weniger guten Ausbeuten.

In diesen Angaben ist ein einfacher Weg zum Aufbau von γ-substituierten Chinolinen aus deren Muttersubstanzen vorgezeichnet, der eine um so größere Beobachtung verdient, als durch keine anderen der bisher bekannten Reaktionen Substituenten in die 4-Stellung des Moleküls orientiert werden, und die synthetische Darstellung solcher Produkte auch heute noch große Schwierigkeiten bietet. Bei dem großen Interesse, das gerade die γ-Chinolinderivate durch ihre Beziehungen zu den China-alkaloiden besitzen, haben wir deren Bearbeitung in dieser Richtung hin in Angriff genommen.

Anschließend an diese Versuche in der Chinolin-Reihe seien auch die Resultate früherer Versuche über die Einwirkung von Halogen auf die Cyanacridane wiedergegeben, die gemeinschaftlich mit A. Albertini ausgeführt wurden. Sie zeigen deutlich, mit wie viel größerer Festigkeit die umgelagerte Cyangruppe an dem Kohlenstoffatom haftet, als die Hydroxylgruppe in den analog konstituierten Acridanolen.

Alkoholische Jodlösung führt letztere glatt in die Jodalkylate der Acridinbasen über[2]). Dagegen bleiben die Cyanacridane bei gleicher Behandlung unverändert, und selbst bei nachhaltiger Einführung von Brom gelingt es nicht, die Cyangruppe durch Halogen zu ersetzen. Dagegen erhält man leicht Dibromderivate, in denen die Bromatome nach früheren Untersuchungen von A. E. Dunstan und R. O. F. Oakley[3]) wahrscheinlich in 3.6-Stellung des Moleküls substituiert sind.

---

[1]) Siehe H. Decker, B. **38**, 1146 [1905].

[2]) Siehe H. Decker, B. **35**, 3077 [1902]. [3]) B. **39**, 981 [1906].

Experimentelles.
(Nach Versuchen von A. Albertini und R. Widmer.)

Die Darstellung des *N*-Methyl-4-cyanchinolans erfolgte nach der früher ausgearbeiteten Methode[1]). An Stelle des Jodmethylates kam das Additionsprodukt von Chinolin mit Dimethylsulfat zur Verwendung, das man als in der Kälte blättrig-krystallinisch erstarrende Masse erhält, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Komponenten, mit dem gleichen Volumen trocknen Benzols verdünnt, bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken läßt. Das in Benzol unlösliche quartäre Salz ist in Wasser äußerst leicht löslich und wird in bekannter Weise zum Nitril verarbeitet. Die ätherische Lösung des letzteren wurde vor dem Einengen im trocknen Luftstrom mit geglühter Pottasche getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 70% der Theorie.

Die Oxydation des *N*-Methyl-4-cyan-chinolans zum Jodmethylat des 4-Cyan-chinolins mit alkoholischer Jodlösung verläuft beinahe quantitativ, wenn man die in der Reaktion entstehende Jodwasserstoffsäure durch Zugabe von Natriumacetat oder -carbonat unschädlich macht.

10 g des Cyanchinolans wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, dann eine Lösung von 15 g Jod und 5 g Natriumacetat in 150 ccm Alkohol zugesetzt und hierauf während 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Jodmethylat aus der alkoholischen Lösung mit viel Äther gefällt, filtriert und mit Äther ausgewaschen. Man erhält prachtvolle rote Nadeln, die sich bei 180° dunkel färben und bei 216° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen.

0.1534 g Sbst.: 0.2523 g CO_2, 0.0468 g H_2O. — 0.1367 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 714 mm). — 0.1599 g Sbst.: 0.1251 g AgJ.

$C_{11}H_9N_2J$. Ber. C 44.6, H 3.0, N 9.4, J 42.9.
Gef. » 44.8, » 3.4, » 9.3, » 42.3.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol usw. Eine wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von alkalischer Ferricyanidlösung einen voluminösen, flockigen, gelblichen Niederschlag aus, der aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert. Sie schmelzen bei 165° und sind identisch mit dem bereits von A. Kaufmann und Albertini durch Oxydation des Cyanchinolans mit Luft dargestellten *N*-Methyl-4-cyan-2-chinolon.

Zur Überführung in die Cinchoninsäure wurden 4 g Jodmethylat mit 60 ccm konzentrierter Salzsäure während 5 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wurde

[1]) B. **42**, 3779 [1909].

von geringen Mengen violetter Nädelchen abfiltriert, und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand wurde mit wenig Sodalösung aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit krystallisierten prachtvolle gelbe Nadeln, die zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert, ziemlich scharf bei 230° (unkorr.) unter Zersetzung schmolzen.

Das Jodid zeigt alle Eigenschaften des Cinchoninsäurejodmethylats. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhält man ein Pikrat[1]), das aus heißem Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisiert und bei 228° schmilzt. Durch Oxydation mit alkalischer Ferricyanidlösung geht das Jodid leicht in die *N*-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäure über, die mit dem früher dargestellten Präparat keine Schmelzpunktdepression gab. Schließlich wurden noch beide Produkte mit demjenigen verglichen, das durch Addition von Jodmethyl an Cinchoninsäure [aus Cinchonin] und nachfolgende Oxydation erhalten wurde und die vollkommene Übereinstimmung in sämtlichen Eigenschaften bestätigt gefunden.

H. Meyer[2]), der in einer sehr interessanten Untersuchung das γ-Cyan-chinolin zuerst durch Wasserentziehung mittels Thionylchlorid oder Phosphorpentoxyd aus dem Cinchoninsäureamid darstellte, hat gefunden, daß dasselbe sehr leicht und ohne Zersetzung flüchtig ist. Dieser Eigenschaft ist es wohl zu verdanken, daß beim Erhitzen des γ-Cyan-chinolinjodmethylates im Kohlensäurestrom bei 210—220° zuerst Jodmethyl rasch abdestilliert und hierauf das Cyanchinolin in dicken, nebelförmigen, weißen Dämpfen aus der Retorte in die Vorlagen hineinsublimiert. Die Ausbeute an tertiärer Base beträgt ca. 90% der Theorie. Das Cinchoninsäurenitril bildet sublimiert lange, farblose Nadeln, die bei 95° schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich.

0.1145 g Sbst.: 0.3264 g CO_2, 0.0394 g H_2O. — 0.1551 g Sbst.: 26.3 ccm N (23°, 717 mm).

$C_{10}H_6N_2$. Ber. C 77.9, H 3.9, N 18.2.
Gef. » 77.8, » 3.8, » 17.9.

Einwirkung der Halogene auf Cyan-acridane.

Die in der Konstitution den Cyan-acridanen sehr nahe stehenden Acridanole reagieren mit Halogenen sehr heftig[3]). Neben anderen Jodierungs- und Oxydationsprodukten erhielt Decker aus dem Methyl-phenyl-acridanol beim Behandeln mit überschüssiger Jodlösung das Dijodid des Phenyl-acridin-jodmethylates. Die Hy-

[1]) Decker und Remfry, J. pr. [2] **79**, 350 [1909].
[2]) M. **23**, 904. [3]) B. **35**, 3077 [1902].

droxylgruppe ist demnach aus dem Molekül entfernt worden und es war interessant, zu untersuchen, ob die Cyangruppe ebenso leicht abzuspalten sei oder ob sie im Gegenteil dem Einflusse dieser Reagenzien widerstehe. Aus unseren Versuchen hat sich die letztere Tatsache ergeben.

10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan wird in Chloroformlösung von Jod überhaupt nicht angegriffen. Brom dagegen reagiert sehr heftig und mit Leichtigkeit läßt sich ein Derivat isolieren, das an Stelle von 2 Wasserstoffatomen 2 Bromatome enthält und in dem die Cyangruppe nicht ausgetreten ist.

Zur Ausführung der Operation wurde das Cyanacridan in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und mit 4 Atomen Brom versetzt. Es tritt Selbsterwärmung und heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Durch Konzentration der Chloroformlösung erhält man dann einen grobkrystallinischen, hellgelben Niederschlag. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weiße Würfelchen.

0.2084 g Sbst.: 0.4297 g CO_2, 0.0603 g H_2O. — 0.1985 g Sbst.: 11.8 ccm N (24°, 729 mm). — 0.1264 g Sbst.: 6.9 ccm N (13°, 727 mm). — 0.1106 g Sbst.: 0.0942 g AgBr.

$C_{21}H_{14}N_2Br_2$. Ber. C 55.8, H 3.1, N 6.2, Br 35.2.
Gef. » 56.2, » 3.2, » 6.3, 6.1, » 36.2.

Das reine Dibromderivat schmilzt bei 208—209° (unkorr.). Führt man die Bromierung mit einem Überschuß von Brom aus, so entsteht in der Hauptsache auch dieser Körper, neben geringer Menge eines in Benzol schwer löslichen Derivates, das nicht weiter untersucht wurde.

Aus Analogie mit den Nitrierungs- und Chlorierungsversuchen, die Dunstan und Oakley[1]) mit dem Phenylacridin ausgeführt haben, darf wohl angenommen werden, daß die beiden Bromatome im Acridin und nicht im mesoständigen Phenylkern substituiert worden sind. Unserem Produkte ist dann die Formel eines 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-3.6-dibrom-acridans zuzuschreiben. Diese Annahme wird gestützt dadurch, daß die Cyanderivate des Methylacridins und auch des Acridins selbst ebenso leicht 2 Bromatome substituieren, wie das Phenylacridin. Dieselbe Substanz haben wir schließlich noch auf einem anderen Wege erhalten.

Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Methyl-phenyl-acridan ist der Bromierung ebenfalls äußerst leicht zugänglich.

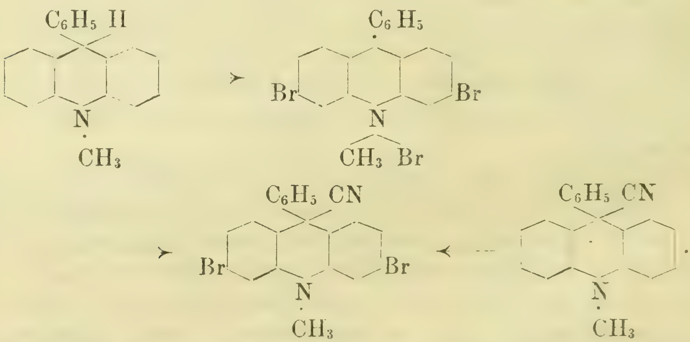
[1]) l. c.

Zu einer Chloroformlösung desselben müssen über 6 Atome Brom zugesetzt werden, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet. Es hat sich dann unter Erwärmen und Bromwasserstoffentwicklung ein gelber voluminöser Niederschlag gebildet, der aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält prächtige orangegelbe Nadeln, die bei 274° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz gewogen.

0.0943 g Sbst.: 0.1035 g AgBr. — 0.1029 g Sbst.: 0.1137 g AgBr.

$C_{20}H_{14}NBr_3$. Ber. Br 47.2. Gef. 46.7, 47.0.

Die Ausbeute an diesem Produkt ist quantitativ. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Alkohol löst es mit gelber Farbe und der charakteristischen grünen Fluorescenz der Acridiniumsalze. In allen seinen Eigenschaften gibt sich der Körper als Brommethylat eines Dibrom-phenyl-acridins zu erkennen. Versetzt man die heiße wäßrige Lösung des quartären Salzes mit einer Kaliumcyanidlösung und kocht einige Minuten, so setzt sich ein grauer Niederschlag ab, der aus Alkohol in weißen Nädelchen krystallisiert, bei 208—209° schmilzt und identisch ist mit dem vorhin beschriebenen 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-3.6-dibrom-acridan. Bei der Bromierung des Methylphenylacridans werden also neben dem leicht ersetzbaren 9-Wasserstoffatom dieselben zwei Wasserstoffatome durch das Halogen substituiert, wie im Methylphenylcyanacridan. Der Vorgang läßt sich durch folgendes Schema erläutern:



Das Brommethylat des Phenyldibromacridins gibt in alkoholischer Lösung mit Kali eine rötlich-violette Färbung und beim Erkalten scheiden sich gelblich gefärbte Nädelchen aus. Sie wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigt.

0.0954 g Sbst.: 0.1960 g CO_2, 0.0360 g H_2O. — 0.1323 g Sbst.: 3.1 ccm N (10°, 729 mm).

$C_{22}H_{19}ONBr_2$. Ber. C 55.8, H 4.0, N 3.0.
Gef. » 56.0, » 4.2, » 2.7.

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung des Äthyläthers des 9-Phenyl-10-methyl-3.6-dibrom-acridanols, dessen Bildung infolge Umlagerung der primär gebildeten Ammoniumbase und Ätherbildung beim Kochen in Alkohol leicht verständlich ist. Sie wird bei 170° violett und schmilzt unter Zersetzung bei 192—195°.

In derselben Weise wie das Methylphenylcyanacridan lassen sich zwei Bromatome in das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan einführen. Die Reaktion wurde in ähnlicher Weise wie oben ausgeführt. Das Dibromderivat ist leicht löslich in Alkohol und Benzol und krystallisiert aus letzterem in stark lichtbrechenden Würfeln.

0.1713 g Sbst.: 0.3049 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.1355 g Sbst.: 9.0 ccm N (22.5°, 713 mm).

$C_{16}H_{12}N_2Br_2$. Ber. C 49.0, H 3.1, N 7.1, Br 40.8.
Gef. » 48.6, » 3.2, » 7.0, » 40.8, 41.0.

Das 9.10-Dimethyl-9-cyan-3.6-dibrom-acridan schwärzt sich bei 220° und schmilzt bei 228°.

Genf, Universitätslaboratorium.

270. Oskar Widman und E. Wahlberg: Über das Cyanpinakolin und einige daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni 1911.)

Wie bekannt, erhält man leicht das ω-Cyanacetophenon durch Umsetzung von ω-halogensubstituierten Acetophenonen mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung. Für die Darstellung von aliphatischen β-Ketonitrilen hat sich aber diese bequeme Methode unseres Wissens noch in keinem Falle anwenden lassen. Zwar teilten A. E. Matthews[1]) und W. R. Hodginson[2]) vor längerer Zeit in einer kurzen Notiz mit, daß beim Digerieren des Chloracetons mit alkoholischem Cyankalium ein bei 120—125° kochendes Öl entsteht, das sie als Cyanaceton auffaßten und woraus sie auch den Acetessigester erhalten zu haben glaubten. James[3]) hat aber diese Angaben in allen Teilen bestritten. Claisen[4]), der einzige, der wirklich das freie Cyanaceton unter den Händen gehabt hat, wies auch nach, daß dieser Körper überaus unbeständig ist, indem er sich schon

[1]) Gabriel und Eschenbach, B. **30**, 1127 [1897].
[2]) B. **15**, 2679 [1882]. [3]) A. **231**, 232. [4]) B. **25**, 1787 [1892].

bei gelinder Erwärmung unter explosionsartigem Aufkochen polymerisiert.

Die aliphatischen, schon bekannten β-Ketocyanide, meistens von ziemlich komplizierter Zusammensetzung, sind nach ganz anderen Methoden dargestellt worden[1]).

Unter solchen Verhältnissen kann die Beobachtung, daß das Trimethylderivat des Cyanacetons, das ω-Cyan-pinakolin, aus Cyankalium sehr leicht darstellbar ist und einen sehr beständigen, schön krystallisierenden Körper darstellt, einiges Interesse beanspruchen. Wir haben es übrigens als Ausgangsmaterial für die Darstellung einiger unten zu beschreibender Verbindungen anwenden können.

ω-Brom-pinakolin

war in reinem Zustande nicht bekannt. Läßt man äquivalente Mengen Brom und Pinakolin auf einander einwirken, so geht das Gemisch schnell unter starker Bromwasserstoffentwicklung in einen rotgefärbten Brei über. Nach Schütteln in Ätherlösung mit Sodalauge destilliert, nach Entfernen des Äthers, bei ca. 184—188° Brompinakolin, bei 200—215° eine neue beträchtliche Menge in der Vorlage erstarrendes Dibrom-pinakolin über.

Um die Bedingungen für möglichst hohe Ausbeute an Monoderivat zu ermitteln, stellten wir eine Reihe Bromierungsversuche an. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig geprüft und die Reaktionen bei Gegenwart von Brom sowohl in molekularen Gewichtsmengen als auch im Überschuß, bezw. im Überschuß von Pinakolin ausgeführt. Die Temperatur wurde in verschiedenen Versuchen bei etwa +15°, bei 0° und bei —10° bis —15° gehalten. In Eisessiglösung trat jedoch erst beim Erwärmen im Wasserbade die Bromierung ein. Am schnellsten verlief die Reaktion in Schwefelkohlenstoff, viel träger in Chloroform; im letzteren Falle kann sie jedoch durch Zusatz von einigen Körnern Zinn oder besser ein wenig Zinnchlorid wesentlich beschleunigt werden. In Eisessig entstand sehr viel, in Schwefelkohlenstoff weniger, in Chloroform namentlich bei großer Verdünnung sehr wenig oder gar kein Dibromid. Starke Abkühlung schien auch vorteilhaft zu wirken. Auch der kleinste Überschuß an Brom bewirkte immer Dibromidbildung, die Geschwindigkeit aber, womit das Brom zugesetzt wurde, schien keine Bedeutung zu haben.

---

[1]) E. von Meyer, J. pr. [2] **37**, 411; **38**, 336; Bouveault und Hanriot, C. r. **111**, 531; Bl. [3] **1**, 548; [3] **4**, 637; Moureu und Lazenne, C. r. **144**, 491.

Die beste Ausbeute und das reinste Produkt wurde in folgender Weise erzielt:

1.2 Mol. Pinakolin, in 20 Teilen Chloroform gelöst, wurden mit einigen Tropfen von einer Lösung versetzt, die 1 Mol. Brom in 3–4 Teilen Chloroform und außerdem einige Tropfen Zinnchlorid enthielt. Nach eingetretener Entfärbung des Reaktionsgemisches wurde bis ca. —15° abgekühlt, und die Hauptmenge der Bromlösung zugesetzt. Beim Verarbeiten von 25 g Pinakolin tritt gewöhnlich Entfärbung nach 1—2 Stunden ein. Das farblose Reaktionsprodukt schüttelt man mit schwacher Sodalösung und unterwirft es nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der fraktionierten Vakuumdestillation.

Das ω-Brom-pinakolin ist eine farblose Flüssigkeit, die Haut und Augen heftig angreift. Es destilliert bei 15 mm Druck bei 77—78°, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unter einiger Zersetzung bei 184—188°. Das spez. Gewicht ist bei 17° 1.330.

0.2581 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.3818 g CO_2, 0.0148 g H_2O, 0.1164 g Br. — 0.1552 g Sbst.: 0.2267 g CO_2, 0.0148 g H_2O.

$C_6H_{11}OBr$.	Ber.	C 40.2,	H 6.2,	Br 44.7.
	Gef.	» 40.3, 39.9,	» 6.4, 6.2,	» 45.1

ω-Dibrom-pinakolin.

Das als Nebenprodukt bei den Bromierungen erhaltene Dibromid zeigte sich als mit dem von Scholl und Weil[1]) zuerst beschriebenen Dibromid identisch. Nach Umkrystallisieren aus Äther schmilzt es bei 75°. Mit Natriumcarbonat gibt es Trimethyl-äthylidenmilchsäure.

0.1686 g Sbst.: 0.2439 g AgBr. — 0.1819 g Sbst.: 0.2622 g AgBr.

$C_6H_{10}OBr_2$. Ber. Br 62.0. Gef. Br 61.5, 61.6.

tert.-Valeryl-acetonitril, ω-Cyan-pinakolin.

Wenn man in eine Lösung von Monobromid in 2 Teilen Alkohol ein wenig mehr als 2 Mol. in der anderthalbfachen Menge Wasser gelöstes Cyankalium in kleinen Portionen einführt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Bromkalium. Da dabei freiwillige Erwärmung eintritt, muß das Gefäß mit Wasser abgekühlt werden. Nach bald beendeter Reaktion filtriert man die Fällung ab und wäscht sie mit wenig Alkohol. Die braungefärbte Lösung wird im Wasserbade unter Umrühren zum völligen Verjagen des Alkohols abgedampft. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Kaliumsalz, $(CH_3)_3C.C(OK):CH.CN$, das durch Umkrystallisieren aus Essigester in farblosen Krystallschuppen rein erhalten werden kann. Für die Darstellung des freien Nitrils löst man die braune Krystallmasse in dem

[1]) Ch. Z. **23**, 189 [1899].

gleichen Volumen Wasser, filtriert und macht die Lösung mit ein wenig überschüssiger Salzsäure sauer. Dabei fällt eine hellgelbe Krystallmasse aus, die durch Destillation mit Wasserdämpfen oder bequemer Krystallisation aus Äther oder Gasolin leicht zu reinigen ist.

Das Cyan-pinakolin löst sich in kaltem Wasser schwer, in Benzol und namentlich warmem Alkohol äußerst leicht, in warmem Petroleumäther leicht und in kaltem Äther ziemlich schwer. Es krystallisiert in farblosen, schönen, mehrflächigen Krystallen; aus Äther kann man sogar zentimeterlange Prismen erhalten. Schmilzt langsam, aber scharf bei 68—68.5°. Die Verbindung ist ohne jegliche Zersetzung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die Ausbeute ist befriedigend, beträgt an ganz reiner Substanz mindestens etwa 76—80 % von der berechneten.

0.1823 g Sbst.: 0.4473 g CO_2, 0.1510 g H_2O. — 0.1716 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 772 mm). — 0.1730 g Sbst.: 17.0 ccm N (15.5°, 747.5 mm).

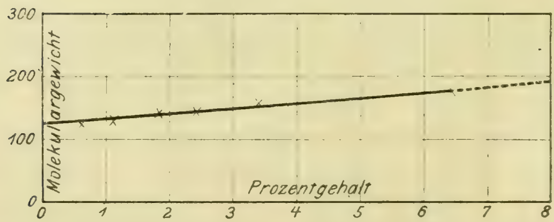
$(CH_3)_3C.CO.CH_2.CN$. Ber. C 67.1, H 8.9, N 11.2.

Gef. » 66.9, » 9.3, » 11.7, 11.4.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol,

nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt. Mol.-Depr. für C_6H_6 = 50, $C_7H_{11}ON$: 125.

Proz.-Gehalte der Lösungen	Gef. Gefrierpunkts-erniedrigungen	Mol.-Gew. ber.
0.62	0.250°	124.1
1.11	0.428°	129.6
1.83	0.647°	141.5
2.42	0.839°	144.1
3.40	1.079°	157.7
6.45	1.839°	175.3



Wie hieraus ersichtlich, ist das beschriebene Cyanpinakolin in verdünnten Benzollösungen (unterhalb 1 %) entschieden monomolekular, besitzt aber eine ausgeprägte Neigung sich zu assoziieren. Diese Assoziation verläuft, wie aus dem Diagramm hervorgeht, linear und würde bei etwa 15 % das doppelte Mol.-Gewicht erreichen.

Hydrochlorid des *tert.* Valeryl-acetiminoäthers,

$$(CH_3)_3C.CO.CH_2.C{<}^{NH.HCl}_{OC_2H_5}.$$

Wenn man in ein Gemisch von Cyanpinakolin (1 Mol.), absolutem Alkohol (1.5 Mol.) und absolutem Äther (5 Tle.) trocknen Chlorwasserstoff bis nahe zur Sättigung unter Eiskühlung einleitet, so geht bald der noch ungelöste feste Körper unter Gelbfärbung in Lösung. Man läßt dann das geschlossene Gefäß ruhig stehen, bis das gebildete Hydrochlorid des Iminoäthers auszukrystallisieren beginnt, worauf der Äther im Vakuumexsiccator größtenteils verdampft wird. Nach Auspressen ist die Verbindung schon genügend rein. Die Verbindung krystallisiert in prachtvollen, großen 4- oder 6-seitigen Prismen, die bei langsamer Erhitzung bei 131°, bei schneller bei 126—127° unter starker Gasentwicklung schmelzen. In kaltem Wasser löst sich die Verbindung spielend leicht, nach einigen Minuten trübt sich jedoch die Lösung und zwar unter Bildung von tertiärem Valeryl-essigsäureäthylester. Eine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid gelbgrün gefärbt.

0.2371 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.4536 g CO_2, 0.1854 g H_2O, 0.1648 g AgCl.

0.1111 g Sbst. verbrauchte beim Titrieren 5.50 ccm $^1/_{10}$-*n.* Ag-Lösung.

$C_9H_{18}O_2NCl$. Ber. C 52.00, H 8.70, N 6.80, Cl 17.10.

Gef. » 52.20, » 8.70, » — , » 17.20, 17.40.

Das Chloroplatinat scheidet sich beim Mischen der wäßrigen Lösung mit Platinchlorid in schönen, gelben, langen Nadeln ab, die bei 135° schmelzen.

0.1708 g im Exsiccator getrocknete Sbst.: 0.0423 g Pt.

$[C_9H_{18}.O_2NCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 24.70. Gef. Pt 24.80.

tert.-Valeryl-acetamid.

Wenn das Iminoätherhydrochlorid zum Schmelzen erhitzt wird, tritt, wie schon erwähnt, starke Gasentwicklung ein. Um zu ermitteln, welcher Körper dabei entsteht, wurde eine Probe im Reagensrohr und im Schwefelsäurebad auf 120—125° erwärmt. Nachdem die dabei eintretende Gasentwicklung größtenteils beendet war, wurde die Hitze bis auf 130° gesteigert und die Reaktion ganz vollendet. Der leicht erstarrende Rückstand, das oben angegebene Amid, konnte durch Krystallisation aus Benzol leicht rein erhalten werden. Das Amid gibt eine starke, violette Eisenchloridreaktion.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und in warmem Benzol, schwer in Äther. Aus Benzol krystallisiert sie leicht in großen, glänzenden Tafeln und schmilzt, sowohl in fester Form als geschmolzen ins Rohr eingeführt, langsam aber scharf bei 95°.

0.1850 g Sbst.: 0.4013 g CO_2, 0.1566 g H_2O.

$C_7H_{13}O_2N$. Ber. C 58.70, H 9.10.

Gef. » 59.10, » 9.50.

In einem Versuch wurden 1.08 g zersetzt, der Rückstand wog 0.745 g; Gewichtsverlust also 0.335 g. Aus der Gleichung

$$(CH_3)_3C.CO.CH_2.C(OC_2H_5):NH_2Cl = (CH_3)_3C.CO.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5Cl$$

wird 0.3357 g C_2H_5Cl berechnet.

Das Amid kann übrigens auch direkt aus dem Cyanpinakolin erhalten werden und zwar, indem man eine Lösung des Cyanids in 9 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 2—3 Tage stehen läßt, dann mit Eis verdünnt und mit Äther extrahiert.

Übrigens haben wir aus dem Brompinakolin einige α-Ketoamin-derivate dargestellt.

Phthalimido-pinakolin.

Darstellung von Phthalimidderivaten.

Seitdem die vorzügliche Phthalimidkaliummethode von Graebe und Pictet und namentlich von S. Gabriel in die organische Synthese eingeführt wurde, hat man immer das Chlorid und Phthalimidsalz in trocknem Zustande mit einander erhitzt. Wir haben gefunden, daß man viel bequemer und mit mindestens ebenso guten Ausbeuten in gewissen Fällen die Reaktion in alkoholischer Lösung ausführen kann. Zwar findet keine Einwirkung statt, wenn der Alkohol absolut ist; setzt man aber etwa 10 % Wasser hinzu, so vollzieht sich die Umsetzung bei gelinder Erwärmung schon binnen wenigen Minuten. Außer in dem vorliegenden Falle haben wir dies Verfahren bei dem Phenacylbromid mit ausgezeichnetem Erfolg geprüft.

5 g Brompinakolin wurden mit 5.5 g feingeriebenem Phthalimidkalium und 40 g 96-prozentigem Alkohol vermischt und 3 g Wasser hinzugefügt. Bei gelinder Erwärmung trat die Reaktion unter deutlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Bromkalium ein. Nach Auswaschen mit warmem Methylalkohol wurde das Filtrat verdampft und der erstarrte, mit Wasser gewaschene Rückstand aus Methylalkohol krystallisiert.

Die Verbindung ist in Benzol und auch in warmem Alkohol äußerst leicht löslich. Krystallisiert in schönen, glänzenden, dicken, vierseitigen Prismen mit hemiedrischen Flächen. Schmilzt langsam bei 102°.

0.1931 g Sbst.: 0.4836 g CO_2, 0.109 g H_2O. — 0.2814 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{14}H_{15}O_3N$. Ber. C 68.57, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 68.31, » 6.27, » 5.87.

Pinakolyl-phthalamidsäure.

Die Phthalimidverbindung löst sich beim Umschütteln in gelinde erwärmter, etwas verdünnter Kalilauge leicht zu einer blaßgelben Lösung. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure verschwindet die Farbe und es entsteht eine bald erstarrende Emulsion.

Die Säure löst sich in kaltem Methylalkohol, Aceton, Eisessig, siedendem Benzol und kochendem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht und in Petroleumäther sehr schwer. Aus Äther krystallisiert sie in wohl ausgebildeten, vier- oder sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 132° schmelzen.

0.1843 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_{17}O_4N$. Ber. N 5.30. Gef. N 5.50.

Pinakolyl-amin, $(CH_3)_3C.CO.CH_2NH_2$, wird als Hydrochlorid erhalten, wenn man die Phthalamidsäure mit Salzsäure eindampft und die aus konzentrierten Lösungen abgeschiedene Phthalsäure mehrmals entfernt. Das Salz stellt eine zerfließliche Masse dar. Um die Base zu charakterisieren, führten wir sie in das

tert.-Butyl-oxy-imidazol, $\begin{array}{l} (CH_3)_3C.C:CH.N \\ \qquad\quad\;\; NH \quad C.OH \end{array}$,

über und zwar durch Erwärmen von einer wäßrigen Lösung äquivalenter Mengen des Salzes und Kaliumcyanat. Dabei scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab, die unter starkem Sublimieren bei 277—278° schmelzen. Der Körper löst sich träge in Kalilauge auf und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus.

0.1726 g Sbst.: 0.3802 g CO_2, 0.1392 g H_2O.

$C_7H_{12}ON_2$. Ber. C 60.00, H 8.60.

Gef. » 60.10, » 9.00.

Upsala, Universitätslaboratorium.

271. Erik Wahlberg: Über *tert.*-Valeryl-essigsäureester.

(Eingegangen am 30. Juni 1911.)

In jüngerer Zeit ist eine große Zahl von aliphatischen β-Ketonsäureestern dargestellt und studiert worden. Besonders haben Moureu und Delange[1]) viele solche Verbindungen erhalten, und zwar durch eine Modifikation der bekannten von Baeyerschen Methode[2]),

[1]) C. r. **132**, 1121 [1901]; **136**, 753 [1903].

[2]) B. **15**, 2705 [1882]; **16**, 2128 [1883].

indem sie an die sogenannten Tetrolsäuren durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge statt mit Schwefelsäure Wasser anlagerten. Der tertiäre Valeryl-essigsäureester, $(CH_3)_3C.CO.CH_2.COOC_2H_5$, welcher zufolge seiner nahen Verwandtschaft mit dem Acetessigester ein besonderes Interesse darbietet, ist aber noch unbekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. O. Widman habe ich diese Verbindung und gewissse unten zu beschreibende Derivate dargestellt.

Den Ester erhält man leicht aus dem in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Hydrochlorid des *tert.*-Valeryl-acetiminoäthers. Schon bevor diese Untersuchung ausgeführt worden war, hatte ich verschiedene Versuche, auf anderen Wegen das Ziel zu erreichen, angestellt. Ich suchte teils durch Behandlung von Tertiärbutyl-magnesiumjodid mit Cyanessigester nach Blaise[1]), teils durch Kondensation zwischen Pinakolin und Kohlensäurediäthylester sowohl mittels Natriumalkoholat[2]) als Natriumamid[3]) die Verbindung darzustellen, nur im letzten Falle aber wurde eine geringe Ausbeute an sehr unreiner Substanz erhalten.

Ich versuchte dann die zuerst von W. Wislicenus[4]) zur Darstellung von Benzoylessigester benutzte Methode (Abspaltung von Kohlenoxyd aus Benzoyl-brenztraubensäureester) anzuwenden, und stellte darum Trimethylacetyl-brenztraubensäureester dar, hauptsächlich in der Weise, die neuerdings von F. Couturier[5]) beschrieben worden ist. Indessen zeigte es sich, daß Trimethylacetylbrenztraubensäureester nur mit Schwierigkeit Kohlenoxyd abgibt, und zwar unter tiefgreifenden Veränderungen.

tert.-Valeryl-essigsäure-äthylester

wurde durch Erwärmung einer wäßrigen Lösung des salzsauren *tert.*-Valerylacetiminoäthyläther[6]) auf 50—60° erhalten. Dabei scheidet sich der Säureester als eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit aus, die im Vakuum rektifiziert werden konnte.

Sdp_{15}. 96—97°, spez. Gew. 18°/4° 0.967.

0.1053 g Sbst.: 0.2508 g CO_2, 0.0918 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.7, H 9.4.

Gef. » 62.6, » 9.2.

Von Eisenchlorid wird der Ester intensiv violett gefärbt. In Alkalien löst er sich schnell auf.

---

[1]) C. r. **132**, 38, 478, 978 [1901]. [2]) Claisen, B. **20**, 656 [1887].

[3]) Freund und Speyer, B. **35**, 2321 [1902].

[4]) B. **28**, 812 [1895]. [5]) C. r. **150**, 928 [1910].

[6]) S. vorherst. Mitteilung.

tert.-Valeryl-essigsäure, $(CH_3)_3C.CO.CH_2.COOH$.

Zur Darstellung der Säure wurde ein Mol.-Gew. Äthylester in 1.5 Mol.-Gew. 30-prozentiger Kalilauge aufgelöst. Nachdem die Lösung zwei Tage in der Kälte gestanden hatte, wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Die Ätherlösung ließ nach dem Abdampfen eine dicke Flüssigkeit zurück, die im Vakuumexsiccator langsam krystallisierte. Bei längerer Aufbewahrung wird sie wieder flüssig. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 47—49° ohne sichtbare Kohlendioxydabspaltung. Die Schmelze zerfällt aber doch gegen 100° in Pinakolin und Kohlendioxyd.

Das Auflösen der Säure in Wasser verläuft sehr langsam, doch ist sie in Wasser und besonders in Benzol leicht löslich, und von Äther sind nur Dämpfe nötig, um sie zu verflüssigen. Von Eisenchlorid werden ihre Lösungen violett gefärbt. Bei Titration mit Phenolphthalein als Indicator verhielt sie sich wie eine einwertige Säure.

0.2368 g Sbst.: 0.5050 g CO_2, 0.1827 g H_2O.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.3, H 8.4.
Gef. » 58.2, » 8.6.

tert.-Valeryl-methyl-essigsäure-äthylester.

tert.-Valerylessigsäureester wurde mit einer gekühlten Lösung von der berechneten Menge Natrium in 10 Tln. Alkohol versetzt. Zur Hälfte dieser Lösung wurde am Rückflußkühler etwas mehr als ein Mol.-Gew. Methyljodid zugegeben und gekocht. Die übrige Lösung wurde dann allmählich zugesetzt. Wenn die Masse nach 2—3 Stunden nicht mehr alkalisch reagiert, wird Alkohol und Methyljodid abdestilliert und das Jodnatrium mit Wasser weggeschafft. Das so erhaltene Öl wird im Vakuum destilliert.

Sdp_{15}. 93—94°, spez. Gew. 18°/4° 0.955.

0.1180 g Sbst.: 0.2782 g CO_2, 0.1050 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.5, H 9.7.
Gef. » 64.3, » 9.9.

tert.-Valeryl-methyl-essigsäure.

Der Ester löst sich sehr langsam in Alkalien. Zum Auflösen in 1.5 Mol. 30-prozentiger Kalilauge war 10-stündiges Schütteln erforderlich. Kühlt man nach einigen Stunden die Lösung stark ab und übersättigt sie mit Schwefelsäure, so krystallisiert die Säure in glänzenden kleinen Schuppen aus.

Sie schmilzt bei 100—101° unter Zersetzung in Kohlendioxyd und *tert.*-Butyl-äthylketon, ist in Alkohol, Äther und warmem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer und in Ligroin nicht löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.2419 g Sbst.: 0.5386 g CO_2, 0.1979 g H_2O.

$C_8H_{14}O_3$. Ber. C 60.7, H 8.9.
Gef. » 60.7, » 9.2.

1-Phenyl-3-tertiärbutyl-5-pyrazolon.

Diese und die folgenden Pyrazolone wurden in der analogen Weise wie die von Knorr[1]) aus Acetessigester dargestellten erhalten. Molare Mengen *tert.*-Valerylessigester und Phenylhydrazin wurden vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Erst in der Wärme scheidet sich hierbei Wasser ab. Die Mischung erstarrte bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit zu einem rotbraunen Krystallkuchen. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen, ziemlich großen Blättern, aus Methylalkohol in kleinen Krystallklumpen. Schmp. 110.5—111.5°. Sie ist in Alkalien und allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Alkalilösung gibt mit Kupfersalz einen käsigen Niederschlag.

0.2187 g Sbst.: 0.5796 g CO_2, 0.1530 g H_2O. — 0.2575 g Sbst.: 29.3 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{13}H_{16}ON_2$. Ber. C 72.2, H 7.5, N 13.0.
Gef. » 72.3, » 7.8, » 13.1.

Vom Phenylbutyl-pyrazolon aus versuchte ich durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung Trimethyl-antipyrin darzustellen. Außer einer kleinen Menge von Harzen erhielt ich aber den größten Teil Phenylbutyl-pyrazolon unverändert zurück.

Bis-[phenyl-tertiärbutyl-pyrazolon]

wurde durch gelinde Oxydation von Phenylbutyl-pyrazolon gewonnen. Eine alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade mit Eisenchlorid erwärmt. Es schied sich dabei ein weißer Niederschlag ab, der durch Kochen mit Alkohol und Waschen mit Salzsäure und dann Wasser gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt liegt über 290°. Die Substanz ist in Alkalien löslich. Wird die mit Natriumnitrit versetzte, alkalische Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingetropft, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, welcher wahrscheinlich die dem Pyrazolblau[2])

---

[1]) B. 16, 2597 [1883]; **17**, 2050 [1884]; A. **238**, 165 [1887].

[2]) Knorr, A. **238**, 171.

entsprechende Verbindung ist. In Äther, worin sie sehr leicht löslich ist, trat schnell Zersetzung ein.

0.2828 g Sbst.: 0.7551 g CO_2, 0.1826 g H_2O.

$C_{26}H_{30}O_2N_4$. Ber. C 72.5, H 7.0.

Gef. » 72.8, » 7.2.

1-Phenyl-3-tertiärbutyl-4-methyl-5-pyrazolon.

tert.-Valeryl-methyl-essigsäure-ester wurde mit einem Mol. Phenylhydrazin zuerst 3 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich Wassertropfen in der Flüssigkeit bildeten, und dann 6 Stunden im Metallbade bis zu ca. 140° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Mischung beim Reiben mit einem Glasstabe. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Schmp. 114.5—115.5°.

0.2957 g Sbst.: 0.7936 g CO_2, 0.2113 g H_2O. — 0.2136 g Sbst.: 22.7 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. C 73.0, H 7.9, N 12.2.

Gef. » 73.3, » 8.0, » 12.4.

Pentamethyl-acetessigester

wurde durch Behandlung von Tertiärvaleryl-methyl-essigsäureester mit Methyljodid und Natriumalkoholat in genau derselben Weise, wie vorher dieser, gewonnen. Indessen waren hier ebenso viele Tage wie vorher Stunden erforderlich, um die Reaktion zum Schluß zu bringen, was wahrscheinlich auf sterischer Hinderung beruhte. Das sehr unreine Reaktionsprodukt wurde vor der Destillation mit schwefliger Säure und dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt.

Sdp_{15}. 98.5—99°.

0.2286 g Sbst.: 0.5484 g CO_2, 0.2038 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O_3$. Ber. C 65.9, H 10.1.

Gef. » 65.4, » 10.0.

Durch Ketonspaltung des Pentamethylacetessigesters sollte das erst von Nef[1]) und neuerdings von Haller[2]) hergestellte Pentamethylaceton entstehen. Darum wurde der Ester (ca. 10 g) mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Gewichts verdünnter Schwefelsäure 6 Tage am Rückflußkühler gekocht. Das Öl wurde mehrmals mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und von Pentamethylaceton durch Destillation im Metallbade von 130—140° befreit. Das Destillat (ca. 2 g) wurde trotz mehrmaliger Destillationen nicht völlig rein. Sdp. 126—129°.

---

1) A. **310**, 323 [1900]. 2) C. r. **150**, 582 [1910].

Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 20° war 1.4026 und das spez. Gew. bei 20° 0.8180 und bei 25° 0.8135: die Molekularrefraktion folglich 38.2. Haller erhielt den Sdp. 133—134°, spez. Gew. bei 25° 0.80536, Br.-Ind. für Natriumlicht bei 25° 1.40513 und also die Molekularrefraktion 38.96. Der berechnete Wert ist 39.1. Meine Werte stimmen also, wie zu erwarten war, nicht gut.

Von Pentamethylacetessigester versuchte ich, in derselben Weise wie früher Phenyl-tertiärbutyl-methyl-pyrazolon, Phenyl tertiärbutyl-dimethylpyrazolon darzustellen. Nach achtstündiger Erhitzung im Metallbade konnte ich nur mit Schwierigkeit das Reaktionsprodukt durch Reiben in feste Form bringen. Ausbeute weniger als 20% der berechneten. Die Substanz, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wurde bei Umkrystallisation aus verdünntem Methylalkohol teilweise verharzt und darum nie analysenrein. Schmp. 107—108°. Sie ist in Alkali unlöslich.

Upsala, Universitätslaboratorium.

---

272. K. Langheld: Über Ester und Amide der Phosphorsäuren II. Über Versuche zur Darstellung den Lecithinen verwandter Körper.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Breslau und Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juni 1911.)

Vor einiger Zeit habe ich kurz berichtet[1]), daß Metaphosphorsäure-Äthylester Alkohole und Amine wahrscheinlich unter Aufbau von Abkömmlingen der Orthophosphorsäure addiert. Die weiteren Untersuchungen haben meine Annahme bestätigt. Metaphosphorsäure und ihre Ester scheinen ganz allgemein die Fähigkeit zu besitzen, Alkohole unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester anzulagern[2]). Der Prozeß findet in folgender Formel seinen Ausdruck:

$$O_2P.OR_1 + R_2.OH = O{=}P\begin{matrix} OR_1 \\ OR_2 \\ OH \end{matrix}.$$

Flüssige Alkohole vereinigen sich quantitativ mit den Metaestern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man molekulare Mengen der Komponenten 4—5 Tage aufeinander einwirken läßt. Die An-

---

[1]) B. 43, 1857 [1910].

[2]) Vergl. von Richter, Organische Chemie, 10. Aufl. B. I, S. 558 [1903].

lagerung kann durch Titration mit Barytlauge leicht in ihrem Verlauf beobachtet werden. Feste Alkohole, wie Zucker, werden langsam addiert. Es ist eigentümlich, daß bei der Reaktion Derivate der Pyrophosphorsäure bisher nicht isoliert werden konnten und wahrscheinlich überhaupt nicht entstehen, während nach meinen Versuchen bei der Hydratisierung von Metaphosphorsäureäthylester zunächst der Diäthylester der Pyrophosphorsäure gebildet wird. Läßt man die Zusammenlagerung bei höherer Temperatur (Wasserbad) vor sich gehen, so treten als Nebenprodukte der Phosphorsäuremonoester des angewandten Alkohols (bis 15 %) und gemischte Äther auf. Ich vermute einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Produkten. In Analogie der Ätherbildung[1]) durch Schwefelsäure könnte der Aufbau der Monoester und Äther nach einer der beiden oder den beiden folgenden Gleichungen stattfinden:

$$1.\quad OH.OP{<}^{O.CH_2.C_6H_5}_{O.C_2H_5} + C_6H_5.CH_2.OH = OP(OH)_2.O.CH_2.C_6H_5 + C_2H_5.O.CH_2.C_6H_5.$$

$$2.\quad a)\ O_2P.O.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.OH = O_2P.OH + C_2H_5.O.CH_2.C_6H_5.$$

$$b)\ O_2P.OH + C_6H_5.CH_2.OH = OP(OH)_2O.CH_2.C_6H_5.$$

Aus der erheblichen Zahl der dargestellten Phosphorsäureester möchte ich hervorheben:

1. den Phosphorsäure-äthyl-cholinester, der das Cholin in der für die Lecithine angenommenen Bindung enthält;

2. den Phosphorsäure-allyl-chloräthyl-ester, gewonnen aus Silbermetaphosphat, Äthylenchlorhydrin und Allyljodid, der als Ausgangsmaterial für die Synthese der Lecithine dienen soll und

3. den Glycerin-phosphorsäureester[2]), dessen Struktur aber wegen Zeitmangels noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Anlagerung von Ammoniak und seinen Derivaten geht nach der Natur der Amine in verschiedener Weise vor sich. Soweit meine bisherigen Erfahrungen am Metaphosphorsäureäthylester Schlüsse zulassen, entstehen aus Metaphosphorsäureester und Ammoniak bezw. primären Aminen Derivate der Imidopyrophosphorsäure von den Formeln:

$$\begin{array}{l} O=P{<}^{OC_2H_5}_{OH} \\ HN{<} \\ O=P{<}^{OH}_{OC_2H_5} \end{array} \qquad \begin{array}{l} O=P{<}^{OC_2H_5}_{OH} \\ RN{<} \\ O=P{<}^{OH}_{OC_2H_5} \end{array}.$$

---

[1]) Williamson, A. **77**, 37 [1851]; 81, 73 [1852]. Vergl. auch Boullay und Gilberts, A. **44**, 270 [1813].

[2]) Vergl. hierzu Willstätter und Lüdecke, B. **37**, 3753 [1904].

Sekundäre Amine und primäre Basen mit stark sauren Gruppen im Molekül (Harnstoff, Monoaminodicarbonsäuren) addieren Metaphosphorsäureester unter Bildung von Abkömmlingen der Amido-orthophosphorsäure (Formel I und II).

$$\text{I.}\ O = P\begin{cases} OC_2H_5 \\ NHR \\ OH \end{cases} \qquad \text{II.}\ O = P\begin{cases} OC_2H_5 \\ NR_1R_2 \\ OH \end{cases} \qquad \text{III.}\ O = P\begin{cases} OC_2H_5 \\ O \\ \quad \dot{N}(R)_3 \end{cases}$$

Tertiäre Basen geben mit Metaphosphorsäureester innere Salze vom Schema III.

Säureamide verhalten sich gegen Metaphosphorsäureester indifferent. Aus Metaphosphorsäure selbst konnten entsprechende Derivate nicht erhalten werden. Bei starken Basen entstehen an Stelle der Säure die normalen Salze. Die dargestellten Verbindungen sind ohne Ausnahme durch Wasser leicht spaltbar. Interessant ist das ungleichartige Verhalten der Aminosäuren gegen Metaphosphorsäureäthylester, das sich vielleicht zu ihrer Trennung benutzen läßt. Es reagieren in der Kälte beim Schütteln mit einer Chloroformlösung des Metaphosphorsäureäthylesters nur die Monoamino-monocarbonsäuren unter Bildung löslicher Produkte. Die Dicarbonsäuren vereinigen sich dagegen unter diesen Bedingungen nicht mit dem Ester. Serin lagert als Oxyaminosäure drei Moleküle Metaester an, von denen sich zwei leicht abspalten lassen, während das dritte, wohl an die Hydroxylgruppe gebundene schwiériger abzutrennen ist.

Die zu den Versuchen nötigen Metaester kann man durch Einwirkung von Silbermetaphosphat[1][2] auf die entsprechenden Jodkörper gewinnen. Metaphosphorsäureäthylester stellt man einfacher durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf absoluten Diäthyläther dar, wie ich schon früher mitgeteilt habe[3]. Metaphosphorsäureester scheinen sich außerdem beim Erhitzen von Diorthophosphorsäureestern, die eine Äthylgruppe enthalten, im Vakuum auf etwa 70° unter Abspaltung von Äthylalkohol zu bilden.

---

[1]) Die zu den Versuchen nötige Metaphosphorsäure wie das Silbermetaphosphat wurden durch Erhitzen von krystallisierter Phosphorsäure bezw. eines molekularen Gemenges von krystallisierter Phosphorsäure und Silbernitrat auf 320° im Vakuum erhalten. Über die Darstellung von Pyro- und Metaphosphaten aus den entsprechenden orthophosphorsauren Salzen durch Erhitzen im Vakuum, sowie über Versuche zur Feststellung des Molekulargewichtes der verschiedenen Metaphosphorsäuren mittels der Ester werde ich alsbald berichten.

[2]) Vergl. Carius, J. **1861**, 586; L. Jawein und A. Thillot, B. **22**, 654 [1889]; Tanatar, C. **1898**, II, 257.

[3]) l. c.

Die beschriebenen Reaktionen zeigen zum erstenmal gangbare Wege zur Darstellung von Metaphosphorsäureestern[1]), gemischten Diestern der Orthophosphorsäure[2]) und Amidoestern[3]) der Pyro- und Orthophosphorsäure. Sie dürften aber auch eine wertvolle Ergänzung der alten Verfahren[4]) bilden, von denen (mit Ausnahme der Prozesse, die sich des Phosphorpentoxyds bedienen) sie sich dadurch unterscheiden, daß sie vollständig unter Ausschluß von Wasser verlaufen und in ihrer Wirkung milder sind. Man kann sie außerdem nicht nur zur Veresterung von flüssigen Produkten anwenden, sondern auch mit festen Stoffen (Glucose)[5]) erfolgt Reaktion. Ich hoffe, daß das Studium der jetzt leichter zugänglichen Phosphorsäureester wertvolle Fingerzeige für die Erforschung der physiologisch wichtigen natürlichen Phosphorsäure-Verbindungen[6]) geben wird.

Eine ausführliche Besprechung meiner hier kurz referierten Versuchsergebnisse soll gemeinsam mit dem nur im Auszug wiedergegebenen experimentellen Material alsbald an anderer Stelle erfolgen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Metaphosphorsäureestern.

A. Metaphosphorsäure-äthylester aus Äthyljodid und Silbermetaphosphat.

9.4 g Silbermetaphosphat wurden mit einer Lösung von 8 g Äthyljodid in dem vierfachen Gewicht wasserfreien Chloroforms 5 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Man filtrierte darauf vom gebildeten Silberjodid und dunstete das Chloroform und etwa unverändertes Äthyljodid im Vakuum ab. Es hinterblieb ein wasserklarer, in Äther unlöslicher Sirup, der auch unter vermindertem Druck nicht destilliert werden konnte. Die Ausbeute betrug 5 g. Zur Reinigung wurde der Ester wiederholt aus Chloroform mit Äther gefällt. Die P-Bestimmung ergab:

0.2346 g Sbst.: 0.2372 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. P 28.7. Gef. P 28.2.

Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich. Unzersetzt bleibt er nur im Chloroform, während er mit Al-

[1]) Vergl. Fußnote 2, S. 2078. [2]) Lossen, A. **262**, 209 [1891].

[3]) Schiff, A. **101**, 306 [1857]; A. **102**, 334 [1857].

[4]) Literatur siehe B. **43**, 1857 [1910].

[5]) B. **43**, 1857 [1910].

[6]) Abderhalden, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, II. Aufl., S. 150 [1909].

kohol Di-ester bildet und auf Aceton und Eisessig unter Wasserentziehung einwirkt.

B. Metaphosphorsäureäthylester aus Phosphorpentoxyd und Diäthyläther.

200 g Phosphorpentoxyd wurden mit überschüssigem, über Natrium getrocknetem Äther solange gekocht, bis sich das Pentoxyd in einen schwer flüssigen Sirup verwandelt hatte, was nach ca. 60 Stunden der Fall war. Diesen trennte man vom überstehenden Äther, nahm ihn mit 400 ccm Chloroform auf und filtrierte. Die Lösung wurde darauf 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich der in Chloroform schwer lösliche Teil des Esters abschied. Man trennte von dem Bodensatz und fällte den Ester durch Zugabe der doppelten Menge absoluten Äthers. Ausbeute ca. 100 g.

0.5138 g Sbst.: 0.3950 g CO_2, 0.2195 g H_2O. — 0.7485 g Sbst.: 0.7429 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. C 22.2, H 4.6, P 28.7.
Gef. » 21.0, » 4.7, » 27.7.

Die Substanz war demnach so rein, wie es unter den gegebenen Umständen möglich war. Sie zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der Ester aus Silbermetaphosphat. Mehrfache Umfällung läßt den Phosphorwert höher steigen [1]).

Der unlösliche Teil des Esters gab folgenden P-Wert:

0.5737 g Sbst.: 0.5658 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. P 28.70. Gef. P 27.46.

Auch der in Chloroform-Äther lösliche Anteil des Esters war noch in der Hauptsache Meta-ester. Er schien durch kleine Mengen Pyro-ester verunreinigt.

0.2786 g Sbst.: 0.2576 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. P 28.7.
$(C_2H_5)_4P_2O_7$. Ber. P 21.4. Gef. P 25.7.

Zur Phosphorsäure-Bestimmung wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr aufgespalten, da die sonst gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung versagten.

C. Metaphosphorsäureäthylester aus Orthophosphorsäurediäthylester.

10 g über das Bariumsalz gereinigten Diäthylesters wurden im Vakuum vorsichtig (Ölbad) bis auf ca. 80° erhitzt. Der Kolbeninhalt begann dabei Blasen zu werfen, und es destillierte eine geringe Menge einer phosphorfreien

[1]) B. **43**, 1857 [1910].

Substanz über, die sich bei näherer Untersuchung (Siedepunkt) als Äthylalkohol erwies. Die Erwärmung wurde solange fortgesetzt, wie Dampfentwicklung zu beobachten war. Bei Untersuchung des Kolbenrückstandes ergab sich, daß er nicht mehr wie zuvor in Äther löslich war, sondern nur noch von Chloroform aufgenommen wurde. Nachdem er dreimal mit Äther aus Chloroform gefällt war, ergab seine Phosphorbestimmung:

0.4070 g Sbst.: 0.3905 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. P 28.7.

$C_4H_{11}O_4P$. » » 20.1. Gef. P 26.7.

Die Abspaltung war also noch nicht ganz quantitativ verlaufen. Im übrigen zeigte das Produkt alle für Meta-ester geforderten Anlagerungsreaktionen. Bei höheren Wärmegraden (160°) liefen neben der Alkoholabgabe noch andere Prozesse parallel. Man erhielt bis zu einem Drittel des Gewichts des angewandten Esters Triäthylphosphat, das sich durch den Siedepunkt von 215° identifizieren ließ.

II. Darstellung von Pyrophosphorsäurediäthylester und Orthophosphorsäure-mono- und -diestern.

A. Mit Hilfe von Metaphosphorsäure.

a) Mono- und Diäthyl-phosphat.

8 g Metaphosphorsäure wurden mit überschüssigem, absolutem Alkohol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Darauf wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegeben und mit Barythydrat genau neutralisiert. Bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol fiel das Bariumsalz des Monoesters aus. Es war zunächst amorph, ging aber allmählich in den krystallinischen Zustand über. Zur Reinigung wurde es gemäß den Angaben von Pelouze[1]) in kaltem Wasser gelöst und durch Erwärmen gefällt.

0.2617 g Sbst.: 0.2173 g $BaSO_4$.

$C_2H_5O_4PBa + H_2O$. Ber. Ba 49.1. Gef. Ba 48.9.

Das Filtrat vom Bariumsalz des Monoesters wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und mit etwa 80-proz. Alkohol ausgekocht. Dabei ging nur das Diäthylphosphat in Lösung, das beim Abkühlen auskrystallisierte.

0.2044 g Sbst.: 0.1065 g $BaSO_4$.

$C_4H_{10}O_4Pba$. Ber. Ba 30.9. Gef. Ba 30.7.

Das Gewichtsverhältnis der entstehenden Mengen von Mono- und Di-ester war wechselnd.

---

[1]) A. 6, 129 [1833].

B. Darstellung von Pyro- und Orthophosphorsäureestern mit Hilfe von Metaphosphorsäureestern.

a) Monoäthyl-phosphat und Diäthyl-pyrophosphat.

Metaphosphorsäureäthylester gibt beim Stehen mit überschüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Diäthylpyrophosphat, bei längerem Kochen dagegen Orthophosphorsäureäthylester.

2.2369 g, 2.5801 g Ester verbrauchten nach 36-stündigem Stehen mit 100 ccm Wasser 48.9 ccm, 66.2 ccm einer Bariumlösung (2.77 l Lösung enthielten ein halbes Molekül Bariumhydroxyd) zur Neutralisation, während berechnet ist für Diäthylpyrophosphat 49.7 ccm, 66.1 ccm und für Monoäthylphosphat 99.4 ccm, 132.2 ccm.

2.6728 g Ester verbrauchten nach 12-stündigem Kochen mit 100 ccm Wasser 129 ccm Barytlösung statt berechnet 137.1 ccm.

Das Bariumsalz des Pyrophosphorsäurediäthylesters ist in Wasser schwer löslich und kann durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur Lösung völlig ausgefällt werden. Es wurde bisher nur im amorphen Zustand erhalten und konnte nicht weiter gereinigt werden. Die Bariumbestimmung ergab:

0.1567 g Sbst.: 0.0995 g $BaSO_4$.

$C_4H_{10}O_7P_2Ba$. Ber. Ba 37.1. Gef. Ba 37.4.

Das Bariumäthylphosphat nach II. A. a) behandelt gab:

0.1815 g Sbst.: 0.1513 g $BaSO_4$.

$C_2H_5O_4PBa + H_2O$. Ber. Ba 49.1. Gef. Ba 49.1.

b) Diäthyl- und Äthyl-chloräthyl-phosphat.

Molekulare Gemische von Metaphosphorsäureäthylester und Alkohol bezw. Äthylenchlorhydrin geben bei 3—4-tägigem Stehen quantitativ die entsprechenden Di-ester.

0.8282 g Meta-ester, mit 0.4 g absolutem Alkohol angesetzt, brauchten 19.7 ccm Barytlauge zur Neutralisation statt berechnet 21.2 ccm.

1.0878 g Meta-ester, mit 0.8 g Äthylenchlorhydrin vermengt, brauchten 28.9 ccm Barytlauge zur Neutralisation statt berechnet 27.9 ccm.

Die Bariumsalze wurden durch Einengen der Lösungen erhalten und nach II. A. a) gereinigt.

0.1715 g Sbst.: 0.0900 g $BaSO_4$.

$C_4H_{10}O_4Pba$. Ber. Ba 30.9. Gef. Ba 30.9.

0.3220 g Sbst.: 0.1436 g $BaSO_4$. — 0.2281 g Sbst.: 0.1302 g AgCl.

$C_4H_9O_4ClPba$. Ber. Ba 26.6, Cl 13.7.

Gef. » 26.2, » 13.5.

Meta-ester mit überschüssigem Äthylenchlorhydrin auf dem Wasserbade erwärmt gab neben dem Di-ester Monochloräthylester. Er wurde von dem Di-ester über sein in 50-proz. Alkohol schwer lösliches Bariumsalz getrennt.

0.2124 g Sbst.: 0.1553 g $BaSO_4$. — 0.3156 g Sbst.: 0.1407 g AgCl.

$C_2H_4O_4ClPBa + H_2O$. Ber. Ba 43.7, Cl 11.2.
Gef. » 43.3, » 11.0.

c) Monobenzyl- und Äthyl-benzyl-phosphat.

10.8 g Benzylalkohol wurden mit dem gleichen Gewicht Äthylmetaphosphat und 50 ccm Chloroform so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, bis auf Zusatz von Äther keine Trübung von Metaester mehr auftrat. Dann wurde das Chloroform im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Man schüttelte darauf den Äther mit Barytwasser zur Überführung der Phosphorsäureester in ihre Bariumsalze. Die Salzlösung wurde zur Trennung der Mono- und Di-ester mit gleichem Volumen Alkohol versetzt, wobei das Bariumsalz des Monoesters ausfiel. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und das zurückbleibende phosphorfreie Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der größte Teil siedete bei 185°, ein kleinerer über 290°. Da Benzylalkohol selbst bei 206° kocht, kann es sich nicht um unverändertes Ausgangsmaterial handeln, und ich möchte diese Stoffe als Benzyläthyl- bezw. Dibenzyläther ansprechen, deren Siedepunkte bei 185° resp. 296° liegen. Das niedrig siedende Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1678 g Sbst.: 0.4916 g CO_2, 0.1275 g H_2O.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.4, H 8 8.
Gef. » 79.9, » 8.5.

Die nach obigen Angaben erhaltenen Rohbariumsalze waren noch nicht rein, sie enthielten noch Salze des Monoäthyl- bezw. Diäthylesters. Das Derivat des Monoesters wurde zur Reinigung in viel Wasser gelöst und soviel Alkohol hinzugefügt, daß gerade eine Trübung entstand. Es fiel unter diesen Bedingungen fast nur Monoäthylphosphat aus. Der Benzylkörper wurde durch weiteren Zusatz abgeschieden. Das Salz, bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet, gab folgende Werte:

0.1725 g Sbst.: 0.1113 g $BaSO_4$. — 0.2560 g Sbst.: 0.0790 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_7O_4PBa + 2H_2O$. Ber. Ba 38.1, P 8.6.
Gef. » 37.9, » 8.5.

Das Rohbariumsalz des Di-esters wurde mit gewöhnlichem Alkohol ausgekocht. Das Diäthylphosphat blieb dabei ungelöst.

0.2356 g Sbst.: 0.0987 g $BaSO_4$. — 0.2102 g Sbst.: 0.0850 g $BaSO_4$. — 0.2492 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.0851 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4Pba$. Ber. Ba 24.2, C 38.1, H 4.2.
Gef. » 24.6, 23.9, » 37.8, » 3.8.

d) Äthyl-cholinphosphat.

5 g Barium-äthylchloräthylphosphat wurden auf Milligramme genau abgewogen, in 50 ccm Wasser gelöst und das Barium durch Zusatz der berechneten Menge von $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und drei-

mal ausgewaschen. Die vereinigten Wässer wurden im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedunstet, und der Rückstand mit einer 33-prozentigen alkoholischen Lösung von Trimethylamin im Überschuß 24 Stunden lang gekocht. Man dampfte darauf das Reaktionsgemisch zur Trockne und wiederholte dies Verfahren nach Zusatz von neuem Alkohol zweimal, um das überschüssige Trimethylamin möglichst zu entfernen. Jetzt wurde das Ganze mit absolutem Äther, der etwas Salzsäure enthielt, aufgenommen und von dem abgeschiedenen salzsauren Trimethylamin filtriert. Bei Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine hygroskopische, glasig erstarrende Masse, die Stickstoff als Bestandteil enthielt und mit Ausnahme von Aceton in allen organischen Lösungsmitteln löslich war. Da mir bisher nur eine kleine Menge von ihr (nicht ganz 2 g) zu Gebote stand, habe ich ihre Reindarstellung zunächst zurückgestellt. Zur quantitativen Untersuchung wurde sie in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der bei der Analyse folgende Werte lieferte.

0.2567 g Sbst.: 0.0651 g Pt. — 0.2145 g Sbst.: 0.0523 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.2413 g Sbst.: 0.1867 g CO_2, 0.0927 g H_2O.

Ber. Pt 23.5, P 7.4, C 20.2, H 4.5.
Gef. » 25.4, » 6.8, » 21.1, » 4.3.

Wenn die einzelnen Werte auch mit der Theorie noch nicht genügend übereinstimmten, so zeigten sie doch, daß der gewünschte Körper entstanden war.

e) Glycerin-phosphorsäure.

Glycerinphosphorsäure wurde durch 5-stündiges Erwärmen von überschüssigem trocknem Glycerin mit Metaphosphorsäureäthylester auf dem Wasserbade erhalten. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah wieder über das Bariumsalz. Es fiel als flockiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus, der am einfachsten durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und in gleicher Weise 4—5-mal mit 50-proz. Alkohol gewaschen wurde. Das so behandelte Produkt wurde in viel Wasser gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Alkohol von geringen Mengen Äthylphosphorsäure befreit. Das noch feuchte Salz wurde in den Vakuumexsiccator gebracht. Die letzten Reste vom Wasser bis auf ein halbes Molekül entfernte man durch Erwärmen im Toluolbad.

0.1915 g Sbst.: 0.1412 g $BaSO_4$. — 0.2567 g Sbst.: 0.0891 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_3H_7O_6PBa + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ba 43.4, P 9.8.
Gef. » 42.9, » 9.6.

f) Allyl-chloräthyl-phosphat.

Allyljodid, durch das doppelte Volumen Chloroform verdünnt, gab, mit äquimolekularen Mengen von Silbermetaphosphat und Äthylenchlorhydrin

10 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, neben Allylphosphat, Allylchloräthylphosphat. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse war die gleiche wie bei Äthylbenzylphosphat. Die Bariumverbindung des Di-esters war eine aus gewöhnlichem Alkohol gut krystallisierende Substanz, die die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers zeigte. Sie entfärbte Permanganat und addierte Brom.

0.2236 g Sbst.: 0.0959 g $BaSO_4$. — 0.2412 g Sbst.: 0.1317 g AgCl.

$C_5H_9O_4ClPba$. Ber. Ba 25.6, Cl 13.1.
Gef. » 25.2, » 13.5.

III. Darstellung von Esteramiden der Phosphorsäuren.

A. Anlagerungsprodukte von Metaphosphorsäureäthylester an Ammoniak, Mono-, Di- und Triäthylamin.

Metaphosphorsäureäthylester in Chloroformlösung mit überschüssigem Ammoniak, Mono-, Di- und Triäthylamin behandelt, lagerte diese Basen unter starker Erwärmung an. Das Ammoniakderivat fiel dabei aus, die anderen Additionsprodukte hinterblieben beim Verdunsten des Chloroforms unter vermindertem Druck in allen Fällen als wasserklare Sirupe, die im Vakuumexsiccator glasig erstarrten. Sie waren löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, in anderen Solvenzien unlöslich. Durch Alkalien wurden sie leicht in Monoäthylphosphat und Basen gespalten. Salzsäure in alkoholischer Lösung wirkte auf die Stoffe nicht ein. Zur quantitativen Untersuchung wurden die Körper aus den organischen Basen 5-mal mit Äther aus Chloroform gefällt. Das Ammoniakderivat reinigte man durch Fällung mit Äther aus seiner alkoholischen Lösung.

Ammoniak. 0.1833 g Sbst.: 24.1 ccm N (20°, 757 mm).

$C_4H_{19}O_6N_3P_2$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.0.

Monoäthylamin. 0.4026 g Sbst.: 0.5088 g CO_2, 0,3090 g H_2O. — 0.2013 g Sbst.: 21.7 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{10}H_{31}O_6N_3P_2$. Ber. C 34.2, H 8.8, N 11.97.
Gef. » 34.5, » 8.6, » 12.20.

Diäthylamin. 0.1856 g Sbst.: 0.3176 g CO_2, 0.1672 g H_2O. — 0.2210 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{10}H_{27}O_3N_2P$. Ber. C 47.4, H 10.2, N 11.0.
Gef. » 46.7, » 10.1, » 11.4.

Triäthylamin. 0.1964 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 757 mm).

$C_8H_{20}O_3NP$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.2.

B. Anlagerungsprodukt von Metaphosphorsäureäthylester an Harnstoff.

Wurde Harnstoff mit einer Chloroformlösung von überschüssigem Metaäthylester gekocht, so schied sich nach einiger Zeit die sirupöse Masse eines

Additionsproduktes ab. Sie wurde von dem Chloroform getrennt und zur Entfernung etwa anhaftenden Harnstoffs wiederholt mit Chloroform aus Alkohol gefällt.

0.3722 g Sbst.: 0.3077 g CO_2, 0.1773 g H_2O. — 0.2900 g Sbst.: 0.1862 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_3H_9O_4N_2P$. Ber. C 21.4, H 5.3, P 18.4.
Gef. » 22.5, » 5.3, » 17.9.

Beim Kochen mit Wasser zerfiel das Produkt in Harnstoff und Phosphorsäureäthylester; zur Trennung der Komponenten neutralisierte man mit Barythydratlösung und fällte das Bariumäthylphosphat durch Alkoholzusatz. Beim Eindunsten des Filtrats hinterblieb Harnstoff vom Schmp. 132—133°.

C. Anlagerungsprodukte von Metaphosphorsäureäthylester an Aminosäuren.

1. Derivate des Alanins, Valins und Leucins.

Alanin, Valin und Leucin gingen beim Kochen oder Schütteln mit einer Chloroformlösung von wenig überschüssigem Meta-ester in Lösung unter Bildung von Imidopyrophosphorsäurediäthylester. Die beim Abdampfen des Chloroforms zurückbleibenden Körper erstarrten glasig. Sie waren in Chloroform, Wasser und Alkohol löslich, in anderen Solvenzien unlöslich. Beim Kochen mit Wasser zerfielen sie in Monoäthylphosphorsäure, wenig Phosphorsäure und Aminosäuren. Die Trennung der Spaltprodukte konnte entweder durch vorsichtiges Fällen der Phosphorsäure und ihres Monoesters mit Bleiacetat und nachheriges Eindunsten geschehen oder durch Kochen der Lösung mit Bleicarbonat. Nach der letzten Methode wurden aus 1.7 g Leucinverbindung 0.5 g Leucin gegen 0.65 g der Theorie zurückgewonnen. Zur Analyse wurden die Substanzen 5-mal aus Chloroform mit Äther gefällt.

Alanin. 0.3700 g Sbst.: 0.2610 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_{17}O_8NP_2$. Ber. P 20.3. Gef. P 19.7.

Valin. 0.2684 g Sbst.: 0.3277 g CO_2, 0.1630 g H_2O.

$C_9H_{21}O_8NP_2$. Ber. C 32.5, H 6.3.
Gef. » 33.3, » 6.8.

Leucin. 0.3244 g Sbst.: 0.4059 g CO_2, 0.1828 g H_2O. — 0.4722 g Sbst.: 0.2943 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{23}O_8NP_2$. Ber. C 34.5, H 6.6, P 17.8.
Gef. » 34.1, » 6.3, » 17.3.

Behandelte man Leucinimidopyrophosphorsäurediäthylester in Chloroformlösung mit überschüssigem Diäthylamin, so wurden entsprechend den drei sauren Gruppen drei Moleküle der Basen gebunden.

0.2130 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{22}H_{56}O_8N_4P_2$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.2.

2. Derivate der Asparagin- und Glutaminsäure.

Asparagin- und Glutaminsäure reagierten nur langsam beim Kochen mit einer Chloroformlösung von Metaphosphorsäureäthylester. Es bildete sich

dabei eine glasige, in Chloroform unlösliche Masse. Sie wurde von der Lösung getrennt, mit Alkohol aufgenommen, filtriert und durch Äther aus der Lösung wieder gefällt. Fünfmal so gereinigte Substanzen gaben bei der Analyse Zahlen, die nur angenähert mit der Theorie übereinstimmten, aber erkennen ließen, daß äquimolekulare Mengen mit einander in Reaktion getreten waren.

Asparaginsäure. 0.2178 g Sbst.: 0.2303 g CO_2, 0.0915 g H_2O. — 0.1976 g Sbst.: 0.0965 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_{12}O_7.NP$. Ber. C 29.8, H 4 9, P 12.8.
Gef. » 28.8, » 4.7, » 13.6.

Glutaminsäure. 0.2246 g Sbst.: 0.1089 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_{14}O_7NP$. Ber. P 12.1. Gef. P 13.5.

3. Derivate des Serins.

2 g Serin wurden mit einer Lösung von 6.5 g (etwas über 3 Mol.) Metaphosphorsäureäthylester in 50 ccm Chloroform so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Dann dunstete man den größten Teil des Chloroforms ab und fällte mit Äther. Der noch viermal in gleicher Weise gereinigte Körper zeigte bei der Phosphorbestimmung, daß 3 Moleküle Ester sich an das Serin angelagert hatten.

0.1807 g Sbst.: 0.1350 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_9H_{22}O_{12}NP_3$. Ber. P 21.6. Gef. P 20.8.

0.8 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm Wasser bei Gegenwart von Bleicarbonat 10 Minuten lang gekocht, dann filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Blei befreit. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum hinterblieb ein Sirup, der Phosphor in organischer Bindung enthielt, aber nicht Monoäthylphosphat war, da er keine Fällung mit Bleiacetat gab. Die Unlöslichkeit der Substanz in Chloroform zeigte weiter, daß der ursprüngliche Körper völlig zerstört war. Der Phosphorrest läßt sich nur durch eine höhere Beständigkeit des Phosphoresters der Hydroxylgruppe des Serins erklären. Leider reichte die vorhandene Substanzmenge nicht zu einer näheren Untersuchung aus. Sie soll nach Darstellung größerer Mengen Serins ausgeführt werden.

273. Paul Rabe: Über die partielle Synthese des Cinchonins. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XV[1]).

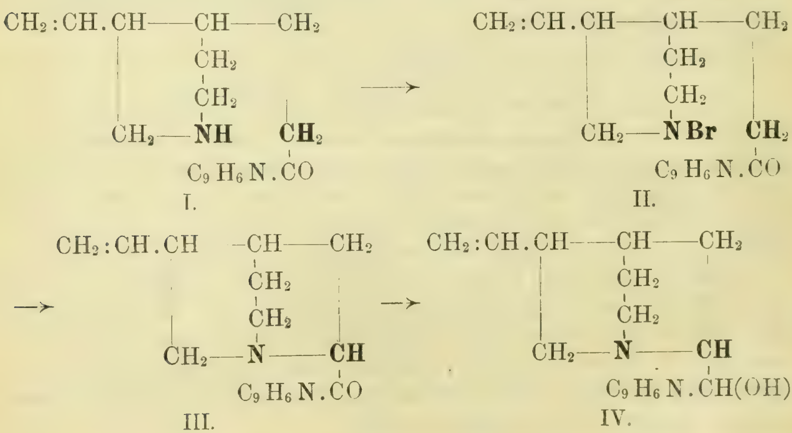
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 8. Juli 1911.)

Die analytische Bearbeitung der Chinaalkaloide ist durch ihre Oxydation zu Ketonen und durch deren stufenweisen Abbau zu Ende geführt worden. Ich habe mich nun der Lösung zweier Aufgaben zugewandt: die physikalischen Eigenschaften der Alkaloide mit der erschlossenen Konstitution in Zusammenhang zu bringen[2]) und die Alkaloide wieder aus ihren Spaltungsprodukten aufzubauen.

Im Folgenden berichte ich über die partielle Synthese des Cinchonins.

Das Cinchotoxin (Pasteurs Cinchonicin) der Formel I entsteht aus dem Cinchonin (Formel IV) durch eine in ihren Einzelheiten noch nicht aufgeklärte Isomerisierung[3]). Ihre direkte Umkehrung ist mir trotz vielen Bemühens bisher nicht geglückt. Erst ein Umweg führte in drei Schritten zum Ziele[4]).



I. II. III. IV.

Das Cinchotoxin geht nämlich bei der Behandlung mit unterbromiger Säure unter besonders gewählten Bedingungen, die man aus dem experimentellen Teile entnehmen kann, in ein Bromimin der Formel II über. Dieses *N*-Brom-cinchotoxin unterscheidet sich

---

[1]) Die XIII. und XIV. Mitteilung erscheinen in A. **382** oder **383** [1911].

[2]) A. **373**, 85 [1910]; **382** oder **383** [1911].

[3]) B. **43**, 3308 [1910]; A. **350**, 180 [1906]; **364**, 330 [1909]; **365**, 353 [1909].

[4]) In den Formeln bedeutet C_9H_6N einen Chinolinkern.

vom Ausgangsmaterial, einem sekundären Amin, durch seine Indifferenz gegenüber Lackmus und gegenüber Methyljodid, woraus seine Konstitution mit Sicherheit hervorgeht.

Dem Bromkörper wird sodann durch Natriumäthylatlösung ein Molekül Bromwasserstoff unter Bildung des bekannten Cinchoninons der Formel III entzogen. An der Umsetzung beteiligt sich also, wie wohl von vornherein zu erwarten war, dasjenige Methylen, dessen Wasserstoffatome durch das benachbarte Carbonyl eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzen. Hiermit ist aber meines Erachtens das strukturchemisch Wichtigste für den Aufbau der Chinaalkaloide geleistet, die Regenerierung des ihnen eigentümlichen bicyclischen Systems mit Brückenbindung, das man nach W. Koenigs als Chinuclidinring[1]) bezeichnet.

Die letzte Phase der partiellen Synthese wurde schon früher[2]) von mir beschrieben. Sie besteht in der Reduktion des Ketons Cinchoninon zum sekundären Alkohol Cinchonin (Formel IV)[3]).

Die Übertragung der geschilderten Reaktionen auf die übrigen Chinatoxine und auf das Nornarcein behalte ich mir ausdrücklich vor.

Experimentelles.

N-Brom-cinchotoxin (Formel II).

Der Ersatz des Iminwasserstoffs im Cinchotoxin durch Brom gelingt mit Hilfe von unterbromiger Säure in folgender Weise[4]).

Eine Auflösung von 58 g Cinchotoxin (1 Mol.) in 200 ccm *n*.-Salzsäure (enthaltend 1 Mol. Salzsäure) wird mit 500 ccm Äther überschichtet. Hierzu läßt man bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Turbinieren eine kalte Lösung von unterbromigsaurem Natrium, bereitet aus 32 g Brom (1 Mol.) und 400 g 6-prozentiger Natronlauge (3 Mol. Natronlauge), im dünnen Strahl einlaufen. Nach insgesamt 10 Minuten wird die ätherische Lösung rasch abgehoben und mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzt. Allmählich scheidet sich ein Salz ab. Nach 24-stündigem Stehen wird abfiltriert.

Bei einem solchen Versuche wurde aus dem Rückstande das organische Salz durch Auskochen mit Alkohol isoliert. Es enthielt

---

[1]) Über die Synthese von Chinuclidinen durch »intramolekulare Alkylierung« vergl. Koenigs, B. **37**, 3244 [1904]; **38**, 3049 [1905]; Löffler und Stietzel, B. **42**, 124 [1909].

[2]) B. **41**, 67 [1908].

[3]) Ob neben dem Cinchonin hierbei auch das stereoisomere Cinchonidin entsteht oder nicht, muß noch festgestellt werden.

[4]) Der Verlauf der Reaktion bedarf noch der Durcharbeitung.

24 g unverändertes Cinchotoxin. Aus der abfiltrierten ätherischen Lösung krystallisierten nach dem Einengen 23 g des Bromkörpers in analysenreinem Zustande aus. Es betrug daher die Ausbeute ca. 54 %.

0 1925 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1740 g Sbst.: 0.0869 g AgBr.

$C_{19}H_{21}ON_2Br$. Ber. N 7.51, Br 21.44.
Gef. » 7.78, » 21.25.

Das *N*-Brom-cinchotoxin ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Aus Äther oder aus Alkohol erscheint es in farblosen, langgestreckten Prismen vom Schmp. 153°. Das Verhalten gegenüber Lackmus und gegenüber Methyljodid ist schon in der Einleitung erwähnt.

Überführung des *N*-Brom-cinchotoxins in Cinchoninon.

Die unten mitgeteilten Versuchsbedingungen gaben die beste Ausbeute. Warum unter anderen Verhältnissen die Ausbeute zurückging und die Aufarbeitung so erschwert wurde, soll noch näher geprüft werden.

Eine kochende Lösung von 10 g Bromkörper und 250 ccm Alkohol wurden nach der Entfernung der Wärmequelle mit 30 ccm kalter Natriumäthylatlösung, enthaltend 1.5 g Natrium, versetzt, wobei anfangs eine gelbliche, später eine rotbraune Färbung auftrat. Nach dem freiwilligen Erkalten wurde verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmus hinzugefügt, durch Wasserdampf der Alkohol abgeblasen und mit Äther ausgeschüttelt. Die so behandelte wäßrige Lösung gab nach dem Versetzen mit Alkali an Äther das gebildete Cinchoninon als ein erstarrendes Öl ab. Die Rohausbeute betrug 3.5 g oder 46 % der Theorie. Das Keton wurde aus möglichst wenig heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz — ebenso wie eine Mischprobe — bei 126—127° und besaß alle die früher angegebenen Eigenschaften[1]).

0.1695 g Sbst.: 0.4802 g CO_2, 0.1040 g H_2O.

$C_{19}H_{20}ON_2$. Ber. C 78.08, H 6.85.
Gef. » 78.25, » 6.87.

Das Jodmethylat des Cinchoninons[1]) schmolz gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat unter Verfärbung und Aufschäumen bei ca. 126°.

[1]) B. 40, 3657 [1907].

0.2850 g Sbst.: 0.1528 g AgJ.

$C_{19}H_{20}ON_2.CH_3J$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.98.

Schließlich danke ich Hrn. Dr. J. Hallensleben bestens für die ausgezeichnete Hilfe bei Ausführung dieser Versuche.

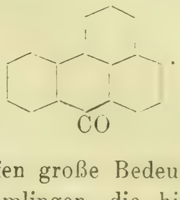
274. Franz Sachs und Percy Brigl: Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe. IV: Versuche zur Bildung eines Kohlenstoff-Sechsringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1911.)

F. Sachs und seine Mitarbeiter haben in den letzten Jahren nachgewiesen, daß die Peristellung des Naphthalins sehr geeignet zur Bildung von sechsgliedrigen Ringen ist; man braucht dazu nur zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 8 eine dreigliedrige Kette einzufügen. Untersucht wurden bisher hauptsächlich stickstoffhaltige Ringe, die sich vom 1.8-Naphthylendiamin dadurch ableiten, daß man die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel oder Selen verbindet[1]). Diese Ringschlüsse vollzogen sich in allen Fällen mit der größten Leichtigkeit. Bei der großen Neigung, die im allgemeinen zur Bildung von reinen Kohlenstoff-Sechsringen besteht, lag es nahe, die Untersuchung auch auf die Bildung solcher Ringe in der Peristellung des Naphthalins auszudehnen.

Verbindungen, denen als Stammkohlenwasserstoff eine derartig aus drei eng an einander gefügten Benzolkernen bestehendes System zugrunde liegt, sind bisher kaum bekannt und nur sehr wenig untersucht, während bekanntlich in der Anthracen-Reihe diese Verbindungsklasse neuerdings durch das Benzanthron (I) und seine Beziehung

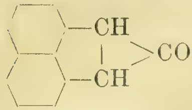
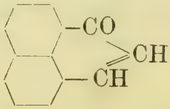
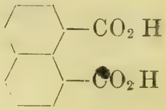
I. 

zu wichtigen Küpenfarbstoffen große Bedeutung erhalten hat.

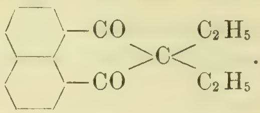
Von Naphthalin-Abkömmlingen, die hierher gehören, waren bei Beginn der vorliegenden Untersuchung nur das Pyrenon Bam-

[1]) A. **365**, 53—166 [1909].

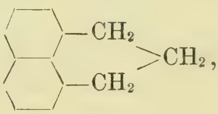
bergers bekannt, dem auf Grund seiner Oxydierbarkeit zu Naphthalsäure (IV) die Formeln II oder III zugeschrieben wurden. Nach

II.  III.  IV. 

Abschluß der mitzuteilenden Versuche (1909) fand Freund[1]) noch eine weitere hierher gehörende Verbindung (V), die er neben dem 1.2- und 2.3-Derivat durch Kondensation von Naphthalin mit Diäthyl-

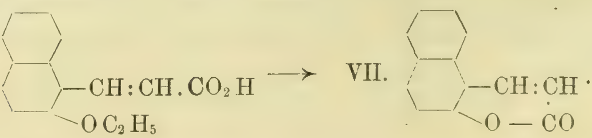
V. 

malonylchlorid erhielt. Endlich hat E. Langstein[2]) durch Reduktion der Pyrensäure, eines Oxydationsproduktes des Pyrens, die *peri*-Trimethylen-naphthalsäure und daraus durch Abbau das *peri*-Trimethylen-naphthalin VI,

VI. 

erhalten.

Zu Körpern, die sich von der Formel III ableiten, sollte man durch Wasserabspaltung aus der 1-Menaphthal-essigsäure[3]) gelangen. Um aber die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes nach der *ortho*-Stellung hin zu verhindern, mußte man von einer in 2-Stellung substituierten Säure ausgehen. Wir wählten hierzu die 2-Äthoxy-menaphthal-essigsäure. Es zeigte sich jedoch, daß die Äthoxygruppe nicht fest genug haftet, denn als Reaktionsprodukt erhielten wir unter Austritt von Alkohol ein Cumarinderivat VII:



Bei der sodann dargestellten 2-Chlor-menaphthal-essigsäure war eine Wasserabspaltung nicht zu erreichen.

---

[1]) A. **373**, 29 [1910]; Z. a. Ch. **1911**, 1124. [2]) M. **31**, 861 [1910].

[3]) Die Bezeichnung »Menaphthal« — für $C_{10}H_7.CH$: ist entsprechend dem Namen »Menaphthyl« für $C_{10}H_7.CH_2$ — (vergl. Beilsteins Handbuch II, 632) gebildet.

Bei den Analogien, die zwischen der *peri*-Stellung und der *ortho*-Stellung bestehen, mußten weiter die Reaktionen Berücksichtigung finden, die in der Benzolreihe zur Bildung von Inden-Abkömmlingen führen.

Die Naphthalsäure[1]), die in Parallele zur Phthalsäure nach den Arbeiten von Wislicenus und Gabriel hätte verwendbar sein müssen, erwies sich als sehr reaktionsträge und auch bei einem Alkyl-chlornaphthyläthyl-keton ließ sich ein Ringschluß im Sinne folgender Gleichung (nach Miller und Rohde):



nicht erreichen.

Als Ausgangsmaterial für alle diese Versuche diente der 2-Oxy-naphthaldehyd-(1), $HO.C_{10}H_6.CHO$, der nach Gattermann aus β-Naphthol mit wasserfreier Blausäure und Salzsäure gewonnen wurde. Bei der Darstellung größerer Mengen dieser Verbindung wurde ein leuchtend rotes Nebenprodukt erhalten, das sich als das zugehörige Hydrobenzamid, $(OH.C_{10}H_6.CH)_3N_2$, erwies. Einigermaßen auffallend war bei dieser Substanz die starke Farbe, doch ist sie nicht ohne Analogien, denn die entsprechende Verbindung des Salicylaldehyds wird als tiefgelb beschrieben, und das Hydrobenzamid des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds ist in Eisessig mit intensiv grüner Farbe löslich[2]). Die Entstehung des Hydrobenzamids bei der Gattermannschen Aldehydsynthese dürfte wohl auf folgendem Wege zu erklären sein. Bei der Verarbeitung größerer Mengen wohl nicht zu vermeidende Spuren von Feuchtigkeit verseifen einen Teil des zuerst entstehenden Aldimids zu freiem Aldehyd, der mit weiteren Mengen Aldimid nach der folgenden Gleichung reagiert:

$$HO.C_{10}H_6.CHO + 2HN:CH.C_{10}H_6.OH = (HO.C_{10}H_6.CH)_3N_2 + H_2O.$$

Das Oxy-hydronaphthamid besitzt zwar starke Eigenfarbe, ist aber kein Farbstoff, dagegen kommen dem Oxyaldehyd selbst färberische Eigenschaften zu, ebenso wie anderen aromatischen Oxyaldehyden, denn er färbt Wolle gelb an.

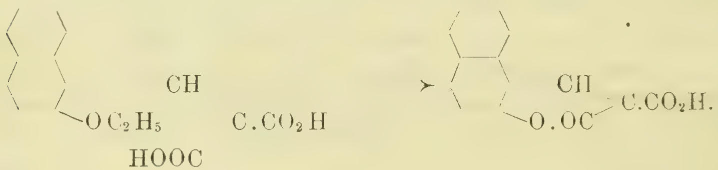
Für die Äthylierung des Oxyaldehyds erwies sich Äthylbromid als ungeeignet, dagegen ließ sich der 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)

---

[1]) Soeben beschreibt G. Errera (C. **1911**, I, 1633) ein Perinaphthindandion, das er aus Äthylnaphthalat und Malonester erhalten hat.

[2]) F. Sachs und P. Steinert, B. **37**, 1734 [1904].

mittels Diäthylsulfat leicht erhalten. Auf diesen Aldehyd suchten wir nun die verschiedenen Zimtsäuresynthesen anzuwenden. Hierbei erwies er sich jedoch als wenig reaktionsfähig. Er ließ sich nämlich weder mit Essigester nach Claisen, noch mit Malonester bei Gegenwart von organischen Basen nach Knoevenagel kondensieren. Man könnte hier fast an sterische Hinderung glauben, um so mehr, als der 2.1-Chlornaphthaldehyd, wie weiter unten ausgeführt wird, sich ganz ähnlich indifferent verhielt. Es hat ja auch V. Meyer bei der 2.1-Chlornaphthoesäure solche sterische Hinderung konstatiert. Im völligen Widerspruch hierzu steht allerdings die Leichtigkeit, mit der sich die beiden Aldehyde mit primären Basen zu Verbindungen vom Typus R.CH:NH.R′ verbinden. Hierauf beruht wohl auch die Tatsache, daß der Äthoxyaldehyd sich mit freier Malonsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin kondensieren läßt. Das Reaktionsprodukt war allerdings nicht das normale, sondern aus diesem durch Alkohol-Abspaltung entstanden:



Auffallend ist bei der Bildung dieser schon von Bartsch und Knoevenagel erhaltenen Säure die Leichtigkeit, mit der sich das Äthyl der sonst doch recht stabilen Oxäthyl-Gruppe loslöst.

Um zu stabileren Verbindungen zu kommen, wollten wir das Hydroxyl des Oxynaphthaldehyds durch Chlor ersetzen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht, nach dem Verfahren von Bucherer OH gegen NH_2 auszutauschen (mittels Ammoniumsulfit und Ammoniak). Als Reaktionsprodukt wurde hierbei auch eine diazotierbare Verbindung erhalten, die sich jedoch als β-Naphthylamin erwies. Dies Resultat ist nicht übermäßig überraschend, denn Bucherer fand bei der Oxynaphthoesäure bei der Behandlung mit Sulfitlösung ebenfalls Abspaltung der Carboxylgruppe und Auftreten von Naphthol. Dagegen kamen wir zu dem gesuchten Chloraldehyd durch Anwendung von Phosphorpentachlorid im Rohr.

Die Reaktionsbedingungen sind allerdings recht diffizile: nur zwischen 193° und 205° erhält man brauchbare Ausbeuten, unterhalb dieser Temperatur vollzieht sich die Einwirkung so langsam, daß erhebliche Mengen verkohlen, und oberhalb von 205° verkohlt die ganze Masse; außerdem hat man darauf zu achten, daß der Druck im Rohr nicht zu groß wird. Das Einwirkungsprodukt von Phosphorpenta-

chlorid auf den Oxyaldehyd ist das 2-Chlor-1-dichlormethyl-naphthalin, aus dem durch Verseifung mit Natriumacetat in 90-proz. alkoholischer Lösung der 2-Chlor-naphthaldehyd erhalten werden konnte. Auch bei diesem Aldehyd blieben die Zimtsäuresynthesen nach Claisen und Knoevenagel erfolglos, ebenso blieb die Bildung der ungesättigten Säure aus, als das Trichlorid mit Natriummalonester erhitzt wurde. Erst Erhitzen des Chloraldehyds mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat führte zur Bildung von Chlor-menaphthal-Essigsäure. Schon die Verwendung von Natriumacetat an Stelle der Kaliumverbindung verhinderte die Bildung der Zimtsäure.

Die Säure wurde nun der Einwirkung wasserentziehender Mittel unterworfen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkte unterhalb von 150° nicht ein; darüber fand weitgehende Veränderung statt. Auch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd in benzolischer Lösung oder die Destillation der Säure über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum oder Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid hatten nicht das gewünschte Ergebnis.

Möglicherweise ist der Grund für dies negative Verhalten in sterischen Ursachen (*trans*-Form) zu suchen.

Darum wandten wir uns nun einem Keton und zwar dem Äthyl-2-chlornaphthyläthyl-keton zu, welches durch Reduktion des ungesättigten Ketons,

$$Cl.C_{10}H_6.CH:CH.CO.C_2H_5,$$

gewonnen wurde, das seinerseits durch Kondensation des Chloraldehyds mit Methyläthylketon erhalten war; daß wir das Methyläthylketon zur Anwendung brachten und nicht Aceton, war dadurch bedingt, daß beim Dimethylketon stets beide Methyle in Reaktion traten und die Bildung eines Dimenaphthalderivates verursachten, während bei dem asymmetrischen Keton sich die Methyl- und Äthylgruppe in der Reaktionsfähigkeit genügend unterscheiden, um die Bildung der Monomenaphthalverbindung zu gestatten. Als Zwischenprodukt konnte das Ketol isoliert werden.

Die Reduktion des ungesättigten Ketons zum gesättigten gelang mit Aluminiumamalgam. Aber auch hier blieben alle Versuche zur Wasserabspaltung in dem gewünschten Sinne ergebnislos. Es ist möglich, daß sich bei Anwendung größerer Materialmengen schließlich hier doch ein Erfolg erzielen läßt; denn auch Miller und Rohde erhielten aus 45 g Benzylaceton nur so wenig reines Methylinden, daß sie sich mit der Darstellung eines Pikrates begnügen mußten[1]).

Die Versuche, das gesuchte Ringsystem zu synthetisieren, werden auf anderen Wegen fortgesetzt.

[1]) B. **23**, 1883 [1890].

Experimenteller Teil.

1. Nebenprodukt bei der Darstellung des Oxy-naphthaldehyds nach Gattermann.

Der Oxyaldehyd wurde nach Gattermann aus β-Naphthol, wasserfreier Blausäure und Salzsäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink dargestellt. Das ausgefallene Chlorhydrat des Aldimides wurde durch Wasser zersetzt. Löst man den rohen Oxyaldehyd in heißem Alkohol, so bleiben, bei der Verarbeitung größerer Mengen, rote Flocken zurück, die die ganze Masse durchsetzen. Bei Darstellung kleinerer Mengen konnte ihr Entstehen ganz ausbleiben. Die heiße, alkoholische Lösung wurde rasch, damit der Oxyaldehyd nicht ausfiel, abgesaugt. Auf dem Filter blieb dann eine leuchtend rote Masse zurück, die mit heißem Alkohol zur Entfernung geringer Mengen Oxyaldehyd ausgezogen wurde. Man erhielt so bei der Verarbeitung von 45 g Naphthol 1.5—2 g des Nebenproduktes, d. h. etwa 3 %, Schmp. 312°. Der Körper, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ließ sich aus Nitrobenzol (Löslichkeit in der Siedehitze 1:150; in der Kälte unlöslich) umkrystallisieren. Nach der Krystallisation bestand er aus einem Gewirr mikroskopisch feiner, leuchtend roter Nadeln. Der Schmelzpunkt war unverändert 312°, die Analyse stimmte auf die Formel $C_{33}H_{24}O_3N_2$.

$C_{33}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 79.81, H 4.85, N 5.66.
Gef.[1] » 79.51, 79.88, » 4.63, 4.86, » 5.76.

Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen ist die Formel in $(HO.C_{10}H_6.CH)_3N_2$ aufzulösen. Das Oxy-hydronaphthamid ist in der Kälte beständig gegen verdünnte Alkalien und Säuren, es wird auch durch siedende, verdünnte Salzsäure nur langsam angegriffen, schneller wirkt dagegen konzentrierte. Wenn man 1 g Sbst. mit 50 ccm dieser Säure kocht, entsteht ein beim Abkühlen erstarrendes Öl. Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destilliert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz dann bei 81° und erwies sich als Oxynaphthaldehyd, der noch durch das bei 99° schmelzende Anil identifiziert wurde. Im salzsauren Filtrat war Ammoniak leicht nachzuweisen. So ist auch durch die Spaltung das Vorliegen eines Hydroamids sichergestellt.

Alkylierung des Oxy-naphthaldehyds.

Als nach Bartsch 12 g β-Naphtholaldehyd in 75 ccm Alkohol mit 4 g Kali und 15 g Äthylbromid alkyliert wurden, betrug die Aus-

[1] Die Analysenzahlen selbst und experimentelle Einzelheiten wolle man in der Dissertation des Hrn. P. Brigl (Berlin 1909) nachsehen.

beute an Äthylierungsprodukt nur 7 g, d. i. etwa 50 % der Theorie[1]). Bessere Ausbeuten ließen sich durch Anwendung von Diäthylsulfat erzielen. Da das Natriumsalz des Oxyaldehyds in kaltem Wasser recht wenig löslich ist, erwies es sich als vorteilhaft, in alkoholischer Lösung zu arbeiten:

10 g Oxynaphthaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und im Laufe einer halben Stunde 15 ccm Diäthylsulfat mit Alkali abwechselnd hinzugegeben.

Dann wurde das gleiche Volumen Wasser hinzugesetzt, deutlich alkalisch gemacht und bis zum Sieden erhitzt zur Zerstörung überschüssigen Diäthylsulfats. Es fällt ein schwach gelber Körper aus (9 g), der schon den Schmelzpunkt des reinen Produktes zeigt. Schmp. 111°. Bartsch gibt 109° an. Aus der Mutterlauge kann durch Ansäuern unveränderter Oxyaldehyd (1.5 g) zurückgewonnen werden, der mit einer weiteren Menge veräthert werden kann. Es gelang nicht, durch einen großen Überschuß an Diäthylsulfat die Reaktion zu einer vollständigen zu machen. Ausbeute unter Berücksichtigung des Zurückgewonnenen 91 %.

Anil des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1), $C_2H_5O.C_{10}H_6.CH:N.C_6H_5$.

Aus 1 g Aldehyd und $^1/_2$ g Anilin in alkoholischer Lösung durch kurzes Erhitzen. Beim Erkalten fallen hellgelbe Krystalle aus, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bildet in Alkohol leicht übersättigte Lösungen; durch vorsichtiges Animpfen erhält man aus ihnen schöne, schiefwinklige Tafeln vom Schmp. 73°. Löslichkeit in Alkohol in der Wärme 1:4, in der Kälte 1:25.

$C_{19}H_{17}ON$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.04.

Phenylhydrazon des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1), $C_2H_5O.C_{10}H_6.CH:N.NH.C_6H_5$.

Bei der Darstellung (in warmem Eisessig) ist jeder Überschuß von Phenylhydrazin zu vermeiden, da sonst ölige Produkte entstehen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man hellgelbe Tafeln vom Schmp. 91°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, in Eisessig in der Wärme in 2 Tln., in der Kälte in 9 Tln. löslich. Zersetzt sich an der Luft leicht zu einer rotbraunen, zähflüssigen Masse.

$C_{19}H_{18}ON_2$. Ber. N 9.66. Gef. N 9.72.

Semicarbazon des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1), $C_2H_5O.C_{10}H_6.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Eignet sich am besten zum Nachweis des Aldehyds. Darstellung in üblicher Weise. Das Semicarbazon ist meist schwerlöslich, zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol: Löslichkeit darin in der Wärme 1:20, in der

[1]) B. **36**, 1975 [1903].

Kälte 1:60. Nach zweimaligem Umkrystallisieren daraus erhält man lange, weiße Nadeln vom Schmp. 214—215°.

$C_{14}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 16.35. Gef. N 16.36.

Nitril der 2-Äthoxy-naphthyl-(1)-Oxy-essigsäure, $C_2H_5O.C_{10}H_6.CH(OH).CN$.

Entsteht beim Stehen einer Lösung des Aldehyds in der gleichen Menge wasserfreier Blausäure (unter Zugabe eines Tropfens Ammoniak) innerhalb 3 Stunden. Der Aldehyd geht allmählich in Lösung, während sich große krystallinische Tafeln an den Wandungen absetzen. Die Substanz ist außerordentlich leicht zersetzlich, unter Rückbildung der Ausgangskomponenten: deshalb ließ sie sich nicht umkrystallisieren, schon beim Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin trat Zersetzung ein. Es mußte daher das Rohprodukt analysiert werden. Es wurde zu diesem Zweck pulverisiert und 2 Stunden im Exsiccator getrocknet. Es bestand nach der Analyse zu etwa 90% aus dem Oxysäurenitril.

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.15. Gef. N 5.63.

Naphthocumarin-carbonsäure, $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH:C.COOH \\ O—CO\end{matrix}$.

Versuche zur Kondensation des Äthoxynaphthaldehyds mit Essigester (bei Gegenwart von Natrium) oder mit Malonester (mittels Piperidin) blieben resultatlos. Dagegen konnte mit freier Malonsäure unter Anwendung von Anilin als Kondensationsmittel eine neue Säure, aber nicht von der gewünschten Konstitution (Äthoxynaphthozimtsäure) erhalten werden. Es hatte sich vielmehr ein Molekül Alkohol unter Bildung eines Cumarin-Ringes abgespalten.

1 g Äthoxy-aldehyd und $^1/_2$ g Anilin wurden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Malonsäure versetzt und dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurden die ausgeschiedenen gelben Flocken abfiltriert, zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in Ammoniak gelöst und mit Säure wieder ausgefällt und schließlich aus viel Wasser umkrystallisiert. Man erhält sie so in weißen Flocken, die beim Trocknen einen gelblichen Stich annehmen. Schmp. 234—235°; Ausbeute 71%.

Die Säure ist bereits von Bartsch[1]) und Knoevenagel und Schröter[2]) dargestellt. Unser Produkt stimmt in seinen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen völlig überein.

$C_{14}H_8O_4$. Ber. C 69.98, H 3.36.
Gef. » 69.87, » 3.88.

---

[1]) B. **36**, 1972 [1903]. [2]) B. **37**, 4487 [1904].

Versuche zur Überführung des 2-Oxy- in den 2-Amino-Naphthaldehyd-(1).

Nach dem Verfahren von Bucherer[1]) wurden 3 g Oxyaldehyd mit 5 ccm 40-prozentiger Ammoniumsulfitlösung, 4 ccm 25-prozentigen Ammoniaks und 3 ccm Wasser im Schüttelofen 10 Stunden auf 145° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht. Daraus schieden sich glänzende Blättchen vom Schmp. 112° ab, die sich als β-Naphthylamin erwiesen (Acetylderivat Schmp. 132°. Gef. N 9.95 statt 9.79%). Ausbeute 80%. Das Anil des Oxyaldehyds blieb bei einem analogen Versuch bis 160° unverändert, beim höheren Erhitzen bildeten sich stickstofffreie Substanzen.

2-Chlor-menaphthal-(1)-chlorid, 1'.1'.2-Trichlor-1-methyl-naphthalin, $Cl.C_{10}H_6.CHCl_2$.

Die Darstellung dieses Trichlorkörpers ist, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, recht diffizil. Er entsteht aus dem Oxynaphthaldehyd durch Phosphorpentachlorid nach der Gleichung

$$HO.C_{10}H_6.CHO + 2PCl_5 = Cl.C_{10}H_6.CHCl_2 + 2POCl_3 + HCl.$$

Die Reaktion selbst vollzieht sich günstig nur in dem kleinen Temperaturintervall von 193—205°. Infolgedessen konnten die gewönlichen Schießöfen hierfür nicht benutzt werden. Wir wandten anfangs einen elektrisch geheizten Ofen an, der aber nur die Verarbeitung kleinerer Mengen gestattete; darum gingen wir später zur Verwendung des Volhardschen Petroleumschießofens über, bei dem die Röhren durch Dämpfe von konstanter Temperatur erwärmt werden; als Heizflüssigkeit benutzten wir technisches *o*-Toluidin, dessen Siedetemperatur je nach dem Barometerstand zwischen 195—197° lag.

Außer der Temperatur spielt auch der Druck eine Rolle. Bei zwei Parallelversuchen war das eine Mal das Rohr zu etwa 1/6 mit Substanz angefüllt, das zweite Mal zu ca. 1/3. Während im ersten Versuch die Reaktion normal verlief, war die Masse des zweiten völlig verkohlt; ein Rohr von 100 ccm Inhalt darf höchstens mit 6 g Oxyaldehyd beschickt werden.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man aus 1 g Oxyaldehyd und 2 1/2 g Phosphorpentachlorid nach 2 1/2-stündigem Erhitzen eine dunkelrotviolette Flüssigkeit. (Ist der Rohrinhalt schwarz gefärbt oder gar von schwarzen Krusten durchsetzt, so hat seine Weiterverarbeitung keinen Zweck.) Das Reaktionsprodukt wurde sodann zweckmäßig einer Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst entweicht Salzsäure, dann erhitzt man bei ca. 15 mm Druck so lange auf einem lebhaft siedenden Wasserbad, bis alles Phosphoroxychlorid entwichen ist. Der Rückstand wird nun bei gleichem Druck möglichst schnell übergetrieben, denn das Chlorid zersetzt sich bei der hierfür nötigen Temperatur bereits etwas. Darum wähle man einen möglichst tief angesetzten Claisen-Kolben mit weitem Kondensationsrohr, auch erhitze man nicht im Ölbade, sondern des Stoßens wegen mit freier, stetig bewegter Flamme. Bei 15 mm Druck geht das Produkt zwischen 195—210°, die Haupt-

[1]) J. pr. [2] **70**, 345.

menge von 202° an über; es erstarrt im Kondensationsrohr und in der Vorlage zu einer schwach gelblichen Krystallmasse.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Verbindung analysenrein, sie bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 90°, die Ausbeute beträgt 70—74 %.

$C_{11}H_7Cl_3$. Ber. C 53.79, H 2.87, Cl 43.34.
Gef. » 53.70, » 2.94, » 43.06 (nach Carius).

Das Dichlormethyl-chlornaphthalin ist in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich, in Alkohol beträgt die Löslichkeit in der Wärme 1 : 1, in der Kälte 1 : 5.

Dimethylacetal des 2-Chlor-naphthaldehyds-(1), $Cl.C_{10}H_6.CH(OCH_3)_2$.

Durch 15-stündiges Erhitzen des Trichlorkörpers (1½ g) mit einer Lösung von 0.6 g Natrium in 15 ccm wasserfreiem Methylalkohol auf 100°. Beim Erkalten scheidet sich das Acetal zum Teil aus, der Rest aus der eingeengten Mutterlauge auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser. Man wäscht die Substanz zur Entfernung von gleichzeitig abgeschiedenem Kochsalz mit Wasser und krystallisiert dann aus absol. Alkohol um. Weiße, schiefwinklige Prismen, an deren Endflächen kleine Pyramiden angesetzt sind. Schmp. 86° (bei der Mischprobe mit dem ähnlich hoch schmelzenden Trichlorprodukt trat eine Depression von 20° auf). Ausbeute 82 %.

$C_{13}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 14.99. Gef. Cl 14.91.

2-Chlor-naphthaldehyd-(1), $Cl.C_{10}H_6.CHO$.

Die Verseifung des Chlormenaphthalchlorids zum Aldehyd kann auf verschiedene Weise erfolgen. Wäßriges Alkali und Alkalicarbonat erwiesen sich als unzweckmäßig, da sie zu starker Verharzung Anlaß gaben; Natriumacetat in Wasser wirkt ein, aber wohl infolge der Unlöslichkeit des Chlorkörpers in Wasser nur langsam, nach 3½ Stdn. waren 13.6 %, nach 8 Stdn. 21.4 %, und erst nach 20 Stdn. 28.7 % Chlor abgespalten (beim Erhitzen auf 120°), während für die Abspaltung von 2 Chloratomen 28.9 % berechnet sind. Beim Erhitzen von 10 g Chlormenaphthalchlorid, 15 g krystall. Natriumacetat, 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser dagegen war bei Siedetemperatur die Verseifung bereits nach 4 Stunden beendigt; am günstigsten erwies sich aber Essigsäure. Man löst z. B. 5 g Chlormenaphthalchlorid in 20 ccm Eisessig, fügt in der Hitze 7 ccm Wasser hinzu und läßt eine Stunde kochen. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge des Aldehyds aus, der Rest läßt sich durch weiteren vorsichtigen Wasserzusatz erhalten. Zur völligen Reinigung wurde der Aldehyd aus Alkohol (Löslichkeit heiß 1 : 1, kalt 1 : 4) umkrystallisiert. Lange, biegsame, weiße Nadeln,

Schmp. 76°. Ausbeute 93 %. Der Chlornaphthaldehyd löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, weniger in Alkohol, Eisessig, Ligroin, nicht in Wasser, doch ist er mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

$C_{11}H_7OCl$. Ber. C 69.29, H 3.70, Cl 18.6.
Gef. » 69.35, » 3.75, » 18.4.

Azin, $Cl.C_{10}H_6.CH:N.N:CH.C_{10}H_6.Cl$.

Darstellung nach üblichen Methoden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzoesäureäthylester, der in der Wärme 1/4 Tl., in der Kälte etwa 4 % löst. Daraus erhält man goldgelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 195°. Ausbeute 90 %.

$C_{22}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. N 7.43. Gef. N 7.61.

Semicarbazon, $Cl.C_{10}H_6.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Entsteht in einer Ausbeute von 85 % und zeichnet sich wie das Azin durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; zur Analyse wurde aus 23 Tln. absol. Alkohols umkrystallisiert (Löslichkeit in der Kälte 1 : 50, durch Einengen der Mutterlaugen auf etwa ein Drittel lassen sich weitere Mengen reiner Substanz erhalten). Feine, mikroskopische Nadeln, die sich oft zu pinselähnlichen Gebilden zusammenlagern. Schmp. 215°.

$C_{12}H_{10}ON_3Cl$. Ber. N 16.98. Gef. N 17.08.

2-Chlormenaphthal-(1)-Essigsäure, $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.COOH$.

Eine ganze Reihe von Methoden, die sonst glatt zu Zimtsäurederivaten führen, versagten bei unserem Aldehyd, wohl weil die CHO-Gruppe räumlich durch den zweiten Benzolkern und das orthoständige Chloratom behindert ist. Nach einer Reihe von negativ oder schlecht verlaufenen Versuchen, erwies sich folgendes Verfahren als das beste für die Darstellung der ungesättigten Säure:

Je 1 g völlig wasserfreies Kaliumacetat, 1 g Chlornaphthaldehyd und 5 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden 3 3/4 Stunden im Rohr auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand dann aus einer braunen, zähen Masse, die durch heißen Eisessig herausgespült werden konnte. Nach der Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Wasserdampf wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit einem geringen Überschuß davon gekocht. Es setzen sich hierbei zähe, dunkle Massen ab, die noch viel der neuen Säure einschließen; sie müssen darum nochmals mit Sodalösung ausgekocht werden. Die vereinigten alkalischen Filtrate lassen auf Zusatz von Säure die gebildete Acrylsäure in braunen Flocken ausfallen. Zur Reinigung löst man sie zunächst in warmem, verdünntem Ammoniak, filtriert von etwas Harz ab, kocht mit Tierkohle und filtriert.

Beim Ansäuern fällt die neue Säure in voluminösen weißen Flocken aus. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Petroläther, etwas besser in Benzol und 50-prozentiger Essigsäure, Chloroform und noch leichter in Eisessig und Toluol. Die besten Krystalle erhält man aus heißer, 75-prozentiger Essigsäure, lange Nadeln vom Schmp. 176°. Die Ausbeute betrug 57 %.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. C 67.09, H 3.90, Cl 15.25.
Gef. » 67.14, » 4.10, » 15.36.

Die geringe Ausbeute ist auf reichliche Harzbildung zurückzuführen. Die Vermutung lag nahe, daß in diesen Harzmassen auch eine Verbindung enthalten sein könne, die aus der Säure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser (unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids) entstanden und vielleicht die gesuchte neue cyclische Substanz war; doch gelang es uns nicht, irgend eine einheitliche Verbindung aus dem Harz zu isolieren, weder durch chemische, noch durch physikalische Methoden.

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser leicht löslich, schwerer in überschüssigen Alkalien. Das Ammoniumsalz kann man durch Eintragen der Säure in auf 60° erwärmte konzentrierte Ammoniaklösung und Abkühlen in undeutlich krystallinischer Form, auch durch Eindunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in Krusten erhalten. Durch Umsetzung erhält man aus ihm die anderen Salze. Das Calciumsalz ist ein amorphes, weißes Pulver, das erst in etwa 1000 Tln. heißen Wassers löslich ist. Noch weniger löslich ist das Silbersalz, das sofort aus der Lösung des Calciumsalzes ausfällt, es färbt sich am Licht violett.

Analyse des Silbersalzes $C_{13}H_8O_2ClAg$. Ber. Ag 31.80. Gef. Ag 31.76.

Die Isolierung des Säurechlorids gelang weder mittels Phosphorpentachlorid noch Thionylchlorid, da es scheinbar recht leicht zersetzlich ist, doch konnte seine intermediäre Bildung durch die Darstellung des Säureamids nachgewiesen werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Phosphorpentachloridmethode verwandt. Nachdem die Hauptmenge des Oxychlorids vertrieben war, wurde in konzentriertes Ammoniak eingetragen, der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, hierbei wird auch rückgebildete Säure entfernt. Ausbeute 75 % unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Materials. Weiße, derbe Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 195°.

$C_{12}H_8Cl.CO.NH_2$. Ber. N 6.05. Gef. N 6.20.

Die Säure ließ sich in Äther nicht durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr reduzieren, ebensowenig in feucht-ätherischer oder alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam; in alkalischer Lösung tritt zwar mittels Natriumamalgam Reduktion ein, doch wird hierbei auch Chlor aus dem Kern eliminiert, ein Verhalten das an das der 2-Chlor-1-naphthoesäure erinnert, die bei der Behandlung

mit Natriumamalgam ebenfalls Chlor verliert und α-Naphthoesäure liefert.

Versuche zur Wasserabspaltung aus der Chlornaphthalessigsäure.

Da Essigsäureanhydrid bereits zur Darstellung der Säure Verwendung gefunden hatte, kam es für die Wasserabspaltung nicht in Betracht. Aus bis auf 160° erwärmter konzentrierter Schwefelsäure ließ sich die Säure durch Eingießen in Wasser unverändert wiedergewinnen, über 160° trat unter Entwicklnng von schwefliger Säure weitgehende Zersetzung oder Sulfurierung ein, denn die entstehenden Produkte sind in Wasser und Alkalien restlos löslich. Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol war ohne Einwirkung und Versuche, die Säure im Gemisch mit Pentoxyd oder Zinkchlorid zu destillieren. führten nur zu vollständiger Zersetzung.

Bis-2-Chlormenaphthal-(1)-Aceton, $CO(CH:CH.C_{10}H_6Cl)_2$.

Entsteht sowohl bei der Kondensation mittels Alkalien wie Säuren. Erstere liefern schlechtere Ausbeuten (circa 50 %). Die Kondensation muß bei Gegenwart von Alkohol vorgenommen werden; Aceton, Aldehyd und Wasser reagieren wohl wegen der Unlöslichkeit der aromatischen Komponente in Wasser nur außerordentlich langsam mit einander; auch bei der Kondensation mittels verdünnten Alkohols muß tagelang kräftig geschüttelt werden, und trotzdem entgeht der Reaktion ein Teil des Aldehyds, der sich nur mit Mühe durch Ligroin dem Reaktionsprodukt entziehen läßt. Bei der Kondensation in saurer Lösung erhält man dagegen Ausbeuten bis zu 82 %, z. B. bei folgendem Verfahren.

In eine Mischung von 2 g Chlornaphthaldehyd und 6 g Aceton wurden unter Eiskühlung 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingeträufelt. Die Masse wurde erst braun, dann fast schwarz. Nach einstündigem Stehen wurde mit Eiswasser verdünnt. Dabei setzt sich eine braune, zähe Masse ab, die erst mit Wasser und dann mit Alkohol durchgeknetet wurde; hierbei geht eine braune Verunreinigung in Lösung und der Rückstand wird hellgelb. Er ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Äther und Chloroform nehmen Spuren mit gelber Farbe auf.

Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzoesäureäthylester, der in der Wärme 1 : 5, in der Kälte 1 : 25 löst. Aus ihm erhält man kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 215°. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure indigoblau, bei Wasserzusatz verblassend. Die Analyse bewies, daß die Kondensation im Verhältnis 1 Aceton : 2 Aldehyd eingetreten war, ein Monoderivat konnte nicht gefaßt werden.

$C_{14}H_{11}OCl$. Ber. C 72.89, H 4.81, Cl 15.38.
$C_{25}H_{16}OCl_2$. » » 74.44, » 4.00, » 17.59.
Gef. » 74.44, » 4.14, » 17.72.

2-Chlor-menaphthal-(1)-methyl-Äthyl-keton, $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.CO.C_2H_5$.

Hier gelang die Darstellung des Mono-menaphthalderivates ohne weiteres, da die Reaktionsfähigkeit der Methyl- und Äthylgruppe genügend differiert.

Aus 2 g Chlornaphthaldehyd, 10 g Methyläthylketon, 25 ccm Alkohol, 0.7 g Kali und 75 ccm Wasser schieden sich nach zweitägigem Schütteln und darauf folgendem längeren Stehen im Eisschrank 77 % des zu erwartenden Kondensationsproduktes in weißen Krystallen aus. Eine weitere Menge läßt sich aus der Mutterlauge erhalten. Das ungesättigte Keton löst sich leicht in Äther, heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester. Aus Alkohol erhält man es in weißen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 74°. Es ist in seinen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkt dem Aldehyd sehr ähnlich, gibt aber, mit ihm verrieben, eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20°. Zur Unterscheidung eignet sich sehr gut folgende Farbenreaktion. Die Lösung des Aldehydes in konzentrierter Schwefelsäure ist hellgelb und schlägt auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in blutrot um, während sich das Keton in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe auflöst, die auf Zusatz von Salpetersäure fast verschwindet.

$C_{15}H_{13}OCl$. Ber. C 73.60, H 5.36.
Gef. » 73.60, » 5.56.

Semicarbazon, $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH_2).C_2H_5$.

Seideglänzende, weiße Nadeln aus Methylalkohol, darin in der Hitze in 32 Tln. löslich, in der Kälte erst in fünfmal so viel. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ausbeute 80 %. Schmp. 185°.

$C_{16}H_{16}ON_3Cl$. Ber. N 13.94. Gef. N 14.04.

ω-Oxy-ω-(β-Chlor-α-naphthyl-)diäthylketon, $Cl.C_{10}H_6.CH(OH).CH_2.CO.C_2H_5$.

Dieses interessante Zwischenprodukt (Ketol) entsteht, wenn man die Kondensation des Chlornaphthaldehydes mit Methyläthylketon in nur ganz schwach alkalischer Lösung vornimmt. Ein ähnliches Zwischenprodukt haben übrigens auch Torrey und Cardarelli aus Piperonal und β-Acetyl-α-naphthol erhalten [1]).

---

[1]) C. **1911**, I, 23.

4 g Chlornaphthaldehyd werden in 65 ccm Alkohol und 30 ccm Methyläthylketon gelöst und dazu 150 ccm Wasser und verdünnte Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (auf Lackmus) gegeben. Die schwach getrübte Flüssigkeit, in der ein Teil des Aldehyds ungelöst schwebt, wird zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, dann 100 ccm Wasser zugegeben und das Ketol der Lösung durch Essigester entzogen. Den mit übergegangenen Alkohol entfernt man durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, trocknet dann mit Chlorcalcium und engt die Essigesterlösung bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Ketol dann in einer Ausbeute von 76 % der Theorie ab, während nebenher entstandenes ungesättigtes Keton und unangegriffener Aldehyd in der Mutterlauge verbleiben.

Das Ketol läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, aus Ligroin erhält man es in großen Krystallen in Form schiefwinkliger, spitzer Doppelpyramiden. Schmp. 124°. Die Löslichkeit ist geringer als die der ungesättigten Verbindung. Durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischem Alkali geht das Ketol in das ungesättigte Keton über.

$C_{15}H_{15}O_2Cl$. Ber. C 68.56, H 5.75.
Gef. » 68.45, » 5.91.

ω-(β-Chlor-α-naphthyl-)diäthylketon,
$Cl.C_{10}H_6.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5$.

Da Natriumamalgam bei der Reduktion event. Chlor eliminieren konnte, wurde das ungesättigte Keton mittels Aluminiumamalgam reduziert, und zwar wurden davon je $^1/_2$ g auf 1 g Keton angewandt. Nach 8-stündiger Einwirkung war die Reduktion beendet, der Äther wurde verdampft; dabei blieb ein zähflüssiges Öl zurück, das auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Da es auch weder im Vakuum noch mit Wasserdampf destilliert werden konnte, mußte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. Bei der Reduktion eines analysenreinen Ausgangsmaterials wurde eine Substanz erhalten, die folgende Verbrennungswerte ergab:

$C_{15}H_{15}OCl$. Ber. C 73.00, H 6.13.
Gef. » 73.15, » 6.05.

Versuche, durch wasserentziehende Mittel das Keton in eine neue ringförmige Substanz zu verwandeln, blieben erfolglos, da stets Verharzung eintrat und dann keine charakterisierte Verbindung mehr isoliert werden konnte.

Einwirkung von Semicarbazid auf Chlornaphthyldiäthylketon.

Während das ungesättigte Keton mit Semicarbazid ein charakteristisches Semicarbazon liefert, verhält sich sein Reduktionsprodukt anomal. Es reagiert zwar auch mit Semicarbazid, doch ist das Reaktionsprodukt um ein

Mol. Ammoniak ärmer, als zu erwarten war. Über die Konstitution dieser Substanz, die außer in Ligroin und Petroläther in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist und keine basischen Eigenschaften zeigt, können wir noch nichts angeben.

$C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (normales Semicarbazon).					
	Ber.	C 63.24,	H 5.97,	N 13.8,	Cl 11.7.
$C_{16}H_{15}ON_2Cl$.	»	» 67.00,	» 5.27,	» 9.8,	» 12.4.
	Gef.	» 67.02, 66.96,	» 5.20, 5.41,	» 9.7,	» 12.4.

---

275. Gustav Heller: Über Dihydro-chinaldin-basen.

[Mitteil. aus dem Laboratorium f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde die Beobachtung angegeben, daß Chinaldin mit Salzsäure und Zinkstaub zu einer Dihydroverbindung reduziert werden kann. Es ist das die erste krystallisierte sauerstofffreie dihydrierte Base der Chinolinreihe. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das Dihydrochinaldin von Doebner andere Eigenschaften zeigt. Bei näherer Prüfung der Angaben stellte sich Folgendes heraus:

Er schreibt[2]): »Durch trockne Destillation für sich wird die Hydroglaukoninsäure größtenteils in Dihydrochinaldin und Kohlensäure gespalten . . . . die Base siedet bei 245—247°, liefert ein bei etwa 187° schmelzendes Pikrat und ein in rötlichen Nadeln ausfallendes Platinsalz. Es sei hierbei bemerkt, daß das Dihydrochinaldin, über welches bisher keine Mitteilungen vorliegen, am besten durch Erhitzen des Chinaldinchlorhydrats mit Zinkstaub gewonnen werden kann.«

Diese Angaben sind, soweit sie die Darstellung aus Chinaldin betreffen, mangels detaillierter Mitteilungen, nicht recht verständlich. Die wäßrige salzsaure Lösung gibt die beschriebene krystallisierte Base von ganz anderen Eigenschaften und das feste salzsaure Chinaldin war damals noch nicht bekannt. vergl. G. Heller und A. Sourlis[3]).

[1]) B. **41**, 2695, 2702 [1908]. [2]) B. **31**, 690 [1898].

[3]) B. **41**, 2701 [1908]. Um auch damit den Versuch anzustellen, wurde Chinaldin mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. Das feste Pulver wurde mit Zinkstaub erhitzt. Es destillierte ein Öl ab, welches mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das ausfallende Pikrat wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt des reinen Chinaldinpikrats (191°) und die Mischprobe ergab keine Depression. Nimmt man dazu die Tatsache, daß reines Chinaldin bei 246—247° siedet, so ergibt sich, daß die Doebnersche Base nichts weiter als etwas verunreinigtes Chinaldin gewesen ist.

In analoger Weise soll sich Dihydro-*p*-methyl-chinaldin durch Erhitzen von Dihydro-*p*-methyl-glaukoninsäure mit Natronkalk[1]), sowie durch Destillation des Chlorhydrates des *p*-Methylchinaldins mit Zinkstaub bilden.

Auch hier liegt derselbe Irrtum vor. Die Dihydrobase soll bei 262—264° sieden und intensiven Anisgeruch zeigen. Letzterer ist aber gerade für *p*-Methyl-chinaldin charakteristisch, und dessen Siedepunkt wird zu 266—267° angegeben. Die Angaben über die Dihydrochinaldinbasen von Doebner sind demnach aus der Literatur zu streichen und es bedürfen ebenso die Hydroglaukoninsäuren einer Nachprüfung.

Bezüglich der Eigenschaften der hier beschriebenen Dihydroverbindungen sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß sie alle bimolekular sind und bemerkenswerterweise nicht als Zwischenprodukte der Tetrahydrobasen anzusehen sind, da sie sich in diese nicht überführen lassen, dagegen sind alle zu den Ausgangsbasen zurückoxydierbar.

Über die genauere Struktur ließ sich bisher nichts ermitteln, einerseits wegen der Bimolekularität, andererseits wegen der chemischen Indifferenz. Es konnte nicht einmal mit Sicherheit festgestelt werden, welche Funktion der Stickstoff in den Basen besitzt. Einerseits ist er nicht mehr tertiär, denn die leichte Verbindungsfähigkeit mit Jodmethyl ist nicht vorhanden, andererseits konnte kein Nitrosamin und keine Acetylverbindung erhalten werden.

Auch die von A. Reißert[2]) angegebene Methode zur Aufspaltung von Chinolinbasen mit Alkali und Benzoylchlorid versagte beim Dihydrochinaldin und in Pyridinlösung ergab dieses nur in sehr geringer Menge ein Reaktionsprodukt.

Experimenteller Teil (nach Versuchen von Siegmund Schmeja).

Dihydro-chinaldin.

Die Base wird am besten in folgender Weise dargestellt. In Portionen von 5—10 g wird ein Teil Chinaldin mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure, 10 Tln. Wasser und überschüssigem Zinkstaub unter Rückfluß erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, was nach ungefähr ³/₄ Stunden der Fall ist; man versetzt dann in der Hitze mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Natriumacetat. Das Dihydrochinaldin scheidet sich beim Erkalten zuweilen zum Teil krystallinisch ab, doch ist die Hauptmenge dem Zinkstaub in Form harziger Klumpen beigemengt. Nebenbei bildet sich etwas Tetra-

[1]) B. **33**, 678 [1900]. [2]) B. **38**, 1603, 3415 [1905].

hydroverbindung, wie sich aus der charakteristischen blutroten Färbung ergibt, welche die Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln gibt. Man saugt den gesamten Niederschlag ab, wäscht gut aus und trocknet vollständig. Das zerriebene Gemenge von Zinkstaub und reduzierter Base wird mit absolutem Alkohol extrahiert, filtriert und aus der hellgelben Lösung das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt. Aus reinem Chinaldin erhält man so eine Ausbeute bis 95 %. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung oder durch Krystallisation aus Ligroin wird die Base in der Regel rein vom Schmp. 178° erhalten.

Präparate, die aus nicht ganz einwandfreiem Chinaldin dargestellt sind, lassen sich meist noch durch das salzsaure Salz reinigen.

(Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und weitere Eigenschaften siehe B. 41, 2702 [1908].)

Salzsaures Dihydro-chinaldin.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure nicht, nur langsam in konzentrierter, leichter beim Erwärmen, und diese Lösung wird durch Quecksilberchlorid gefällt. Löst man die Dihydroverbindung in wenig Alkohol oder Eisessig und gibt die Lösung zu der doppelten Menge erwärmter Salzsäure, so scheiden sich glänzende Krystallnadeln aus, die nach dem Abnutschen und Trocknen sich von 210° ab bräunen und gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

0.1526 g Sbst.: 0.1241 g AgCl.

$C_{10}H_{11}N.HCl$. Ber. Cl 19.53. Gef. Cl 19 63.

Mit Wasser dissoziiert die Verbindung; infolgedessen wird durch Zufügen von wenig Wasser zu der mit Alkohol, Eisessig oder Aceton erhitzten Substanz die Lösung erleichtert; gibt man dann Natriumacetatlösung zu, so scheidet sich beim Erkalten das freie Dihydrochinaldin in großer Reinheit ab.

Schwefelsaures Dihydrochinaldin. Das Salz wird in analoger Weise dargestellt und bildet glänzende, naphtholähnliche Blättchen, die sich gegen 210° bräunen und um 240° zersetzen.

0.1554 g Sbst.: 0.0952 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_{11}N)_2H_2SO_4$. Ber. S 8.26. Gef. S 8.41.

Oxydation des Dihydrochinaldins zu Chinaldin.

Die Oxydation erfolgt bei längerem Stehen schon in geringer Menge durch die Wirkung des Luftsauerstoffs, so daß die Präparate sich allmählich bräunen und nach Chinaldin riechen. Etwas stärker wird der Geruch durch Destillation, wobei aber die Hydrobase größtenteils unzersetzt gegen 330° übergeht.

Oxydation mittels Quecksilberoxyd. 1 Tl. Dihydrochinaldin wird mit der achtfachen Menge Cumol und 5 Tln. gelben Quecksilberoxyds mehrere

Stunden auf dem Sandbade rückfließend erhitzt, wobei deutliche Spiegelbildung eintritt. Man filtriert ab und schüttelt mit Salzsäure aus. Nach dem Alkalisieren läßt sich das gebildete Chinaldin in einer Ausbeute von 42 % des angewandten Dihydrokörpers mit Wasserdampf abtreiben; es wurde durch das Pikrat und Bichromat identifiziert.

Oxydation mit Chromsäure. Glatter noch gestaltete sich die Oxydation, als 0.5 g Dihydrochinaldin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und eine gleiche Menge Wasser, sowie 1.5 g Chromtrioxyd zugegeben wurde. Man erhitzt ½ Stunde auf dem Wasserbade, wobei nur anfänglich schwache Gasentwicklung auftritt, gibt dann noch etwas Wasser zu und läßt erkalten, worauf sich Chinaldinchromat allmählich in langen Nadeln abscheidet.

Bemerkenswerterweise läßt sich Dihydrochinaldin nicht zur Tetrahydrobase weiter reduzieren. So wurde die Verbindung mit Salzsäure und Zinnchlorür längere Zeit rückfließend erhitzt, ohne daß eine Veränderung bemerkbar wurde; auch nach dem mehrstündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ließ sich in der verdünnten Lösung mit Eisenchlorid keine Tetrahydrobase nachweisen, doch schien eine andere Reaktion eingetreten zu sein.

Dihydrochinaldin zeigt auch, ähnlich dem Chinaldin, Neigung zur Kondensation mit Chloralhydrat, Formaldehyd, sowie Phthalsäureanhydrid, doch konnten in keinem Falle krystallisierte Derivate erhalten werden.

Die Hydrobase gab keine Nitrosoverbindung, als 0.5 g in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung etwas Amylnitrit und alkoholische Salzsäure zugegeben wurde. Das sich allmählich abscheidende Krystallpulver war das Hydrochlorid der Base.

Ferner gab Jodmethyl bis 150° kein Additionsprodukt, aber auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat blieb die Base unverändert und konnte unverändert zurückgewonnen werden; ebenso trat keine Reaktion ein, als sie mit verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Als aber 1 Tl. Hydrobase in 8 Tln. Pyridin mit 2 Tln. Benzoylchlorid vorsichtig versetzt wurde, zeigte sich bei der Aufarbeitung, daß ein geringer Teil des Produkts in Ligroin sehr schwer löslich war. Eine weitere Untersuchung steht noch aus.

Einwirkung von Brom auf Dihydrochinaldin.

1 g Dihydrochinaldin wird in 6 Tln. Chloroform gelöst und allmählich Brom im gleichen Solvens zugegeben, wobei unter Erwärmen und Bromwasserstoffentwicklung sich eine farblose Substanz abscheidet. Unter Verreiben wird so lange Bromlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit die gelbe Färbung beibehält. Man erwärmt dann noch eine Zeit lang, saugt ab und wäscht mit Chloroform aus. Das getrocknete

Bromderivat wird dann mit wenig Alkohol fein verrührt und nochmals abgesogen. Nunmehr läßt sich das feine Pulver aus siedendem Toluol krystallisieren und scheidet sich dann in glänzenden, farblosen Nadeln ab. Ausbeute bis 75 % der Theorie. Von anderen Lösungsmitteln wird die Substanz nur sehr schwer aufgenommen. Läßt man die Bromierung in einem anderen Lösungsmittel vor sich gehen, Eisessig oder Alkohol, so gestaltet sich die nachherige Reinigung schwieriger.

Der Analyse nach muß die Substanz als Dibrom-dihydro-chinaldin angesprochen werden. Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergab sich für die Benzollösung keine merkliche Siedepunktserhöhung, so daß die Verbindung entweder polymerisiert ist oder eine kolloidale Lösung vorliegen muß.

Von alkoholischer Kalilauge wird das Produkt auch bei längerem Kochen nicht angegriffen; auch gegen Reduktionsmittel erwies die Substanz sich sehr resistent, so daß vielleicht das Brom in den Benzolkern eingetreten ist. Sie wird von rauchender Salzsäure nicht gelöst. Bei dem Versuch, die Substanz durch mehrstündiges Erhitzen in Cumollösung mit Quecksilberoxyd zu Dibromchinaldin zu oxydieren, zeigte sich, daß sie unverändert blieb, daß aber eine geringe Verunreinigung weggenommen wurde, denn der vorher bei 214° anscheinend konstante Schmelzpunkt (konstant wegen des eigentümlichen plötzlichen Schmelzens) stieg nun auf 242° (unter Dunkelfärbung).

0.1930 g Sbst.: 0.2810 g CO_2, 0.0568 g H_2O. — 0.2060 g Sbst.: 0.2999 g CO_2, 0.0609 g H_2O. — 0.1536 g Sbst.: 6.55 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1943 g Sbst.: 0.2426 g AgBr.

$C_{10}H_9NBr_2$.	Ber.	C 39.62,	H 2.97,	N 4.63,	Br 52.80.
	Gef.	» 39.71, 39.71,	» 3.27, 3.30,	» 4.80,	» 53.14.

Die Substanz wird von Jodmethyl bei 100° nicht gelöst und erst bei 160° tiefergreifend verändert.

Ein Versuch, die Verbindung durch die folgende Synthese herzustellen, verlief negativ.

o-Nitro-cinnamyl-dibromid-methylketon,

$$C_6H_4 <^{CHBr.CHBr.CO.CH_3}_{NO_2}.$$

0.95 g *o*-Nitro-cinnamyl-methylketon[1]) in Eisessig wurden allmählich mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, bis eine schwach gelbe Färbung bestehen blieb, und dann die Substanz durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Zur Reinigung wurde sie zunächst aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkrystallisiert und dann aus

[1]) Dargestellt nach A. Baeyer und V. Drewsen, B. 15, 2858 [1882].

heißem Ligroin, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 102° sich bildeten. Die Verbindung ist in organischen Solventien leicht löslich.

0.4354 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3NBr_2$. Ber. N 3.99, Br 45.58.
Gef. » 4.00, » 45.27.

Die Reduktion ließ sich mit Zinkstaub und Eisessig oder alkoholisch wäßriger Salzsäure durchführen, doch erwies sich die erhaltene Base als bromfreies Chinaldin, neben etwas Tetrahydrochinaldin.

Reduktion von *o*-Toluchinaldin.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials aus *o*-Toluidin und Paraldehyd geschah nach Doebner und v. Miller[1]), wobei darauf zu achten ist, daß im Anfang langsam erwärmt wird. Es wurden so aus 50 g Toluidin bis 60 g Rohbase erhalten, die durch Fraktionieren gereinigt wurde.

Bei der Reduktion wurden dieselben Verhältnisse eingehalten, wie beim Chinaldin. Es entstand ebenfalls etwas Tetrahydrobase, während als Hauptprodukt sich die Dihydroverbindung in Form eines weißen, krystallinischen Niederschlages in einer Ausbeute bis 85 % abschied. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wird die Substanz durch nicht zu kurzes Auskochen mit absolutem Alkohol vom Zinkstaub befreit, worauf sie sich beim Erkalten ausscheidet. Durch erneutes Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel werden farblose Nadeln vom Schmp. 216—217° erhalten. Die Verbindung ist nur in Ligroin schwer löslich und besitzt keine basischen Eigenschaften; sie gab kein Pikrat und selbst beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung und Zufügen von Äther keine Abscheidung.

0.2966 g Sbst.: 0.8970 g CO_2, 0.2191 g H_2O. — 0.2223 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°, 750 mm).

$(C_{11}H_{13}N)_2$. Ber. C 83.02, H 8.18, N 8.80.
Gef. » 82.48, » 8.21, » 8.82.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.1250 g Sbst. in 17.7 g Benzol gaben eine Depression von 0.135°, 0.2350 g von 0.243°, 0.3727 g von 0.369°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 267, 279, 291.

Das *o*-Tolu-dihydro-chinaldin ist demnach auch dimolekular.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Cumollösung wurden 35 % an *o*-Toluchinaldin erhalten, welches durch das Pikrat identifiziert wurde. Auch mit Essigsäure und Chromtrioxyd ist die Oxydation in der oben beschriebenen Weise durchführbar, wobei 43 % der Theorie an Base erhalten wurden.

---

[1]) B. **16**, 2469 [1883]; **23**, 2259 [1890].

Einwirkung von Brom auf *o*-Tolu-dihydro-chinaldin.

Läßt man Brom auf die Lösung der Substanz in Chloroform oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht ein durch große Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Produkt, welches sich nicht umkrystallisieren ließ, infolgedessen nicht ganz einheitlich war und unscharf zwischen 240° und 250° schmolz. Der Analyse zufolge sind 2 Atome Brom in das Molekül eingetreten.

Wird zur Lösung der Verbindung in heißem Alkohol oder Eisessig die doppelte Menge Brom bis zur bleibenden Färbung zufließen gelassen und noch einige Zeit erhitzt, so erfolgt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung und beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab. Die Substanz löst sich im allgemeinen schwer, etwas besser in heißem Benzol und Eisessig, sowie in Schwefelkohlenstoff und wird aus diesem Solvens nach dem Konzentrieren durch Zusatz von Ligroin in schwefelgelben, verwachsenen Krystallen vom Schmp. 171—172° erhalten. Von alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung nur sehr langsam angegriffen. Ob sie als Tetrabrom-*o*-tolu-dihydro-chinaldin anzusehen ist, oder weniger Wasserstoff enthält, kann durch die Analyse nicht entschieden werden.

0.1584 g Sbst.: 4.3 ccm N (16°, 746 mm). — 0.1061 g Sbst.: 0.1681 g AgBr.

$C_{11}H_9NBr_4$. Ber. N 2.96, Br 67.35.
Gef. » 3.12, » 67.42.

Nimmt man die Bromierung in etwas verdünnterer Lösung vor, so bleibt im Alkohol eine Substanz gelöst, die durch Wasser fällbar ist, aus Alkohol krystallisiert, bei 121—122° schmilzt und ein Tribromderivat darstellt.

0.1066 g Sbst.: 0.1513 g AgBr.

$C_{11}H_{10}NBr_3$. Ber. Br 60.60. Gef. Br 60.40.

Reduktion des *p*-Tolu-chinaldins.

Die Darstellung der Base erfolgte nach Doebner und Miller[1]), und sie wurde in krystallisiertem Zustande verwandt. Die Reduktion wurde mit Mengen von 10 g durchgeführt, wobei man einen Erlenmeyer-Kolben von mindestens 300 ccm zu wählen hat. Man übersättigt zweckmäßig mit Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Der Rückstand wird nach dem Erkalten abgesogen und getrocknet. Man extrahiert mit 35 g und dann nochmals mit 15 g absolutem Alkohol, läßt auf ca. 60° abkühlen und scheidet durch Zusatz von Wasser die krystallinische Dihydroverbindung aus. (Etwas Tetrahydroverbindung entsteht auch hier.) Die Verbindung löst sich mit Ausnahme

---

[1]) B. 16, 2470 [1883]; vergl. Jacobsen u. Reimer, B. 16, 2603 [1883].

von Ligroin leicht, läßt sich aber durch Krystallisation nicht weiter reinigen und schmilzt von ca. 80—105°; es ist zur Läuterung der Umweg über ein Salz notwendig. Auch hier ist der Basencharakter nur schwach.

Das Hydrochlorid, wie oben dargestellt, bildet weiße Krystallnadeln, die sich gegen 205° bräunen und bei weiterem Erhitzen nicht scharf schmelzen.

0.1642 g Sbst.: 0.1222 g AgCl.

$C_{11}H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 18.23. Gef. Cl 18.40.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildet glänzende Nadeln, die sich gegen 215° bräunen und gegen 260° schmelzen. Das schwefelsaure Salz krystallisiert in Blättchen, welche gegen 206° braun werden und um 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1231 g Sbst.: 0.0679 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_{13}N)_2H_2SO_4$. Ber. S 7.74. Gef. S 7.57.

Aus den Salzen läßt sich die Base, wie vorhin, in Freiheit setzen; sie bedarf eventuell einer nochmaligen Überführung in ein Salz, bevor die Konstanz des Schmp. 143° erreicht wird.

0.0626 g Sbst.: 4.95 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.90.

0.1342 g Sbst. in 19.4 g Benzol gaben eine Depression von 0.101°, 0 2443 g von 0.187°, 0.4152 g von 0.332°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 341, 336, 321.

Die Base ist also ebenfalls dimolekular.

Durch Quecksilberoxyd ließ sich die Dihydroverbindung zu 36%, durch Chromsäure zu 65% in das durch seinen Anisgeruch und das Pikrat charakterisierte *p*-Toluchinaldin zurückverwandeln.

Die Substanz konnte durch längeres Erhitzen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure und Zinnfolie nicht zum Tetrahydrokörper reduziert werden.

Das Verhalten gegen Brom ist analog dem des *o*-Tolu-hydrochinaldins. In Chloroform entsteht ein sehr schwer lösliches Produkt, in heißem Eisessig vorwiegend ein Tetrabromderivat, welches durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin gereinigt wurde, wobei schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 172° erhalten wurden.

0.1076 g Sbst.: 0.1689 g AgBr.

$C_{11}H_9NBr_4$. Ber. Br 67.35. Gef. Br 66.80.

Reduktion des *m*-Tolu-chinaldins.

Die in krystallisiertem Zustande zur Verwendung gelangte Base[1]) wurde den gleichen Versuchen unterworfen, wobei keine bemerkens-

[1]) Dargestellt nach Doebner und Miller, B. **16**, 2471 [1883]; Rist, B. **23**, 3483 [1890].

werten Abweichungen auftraten. Tetrahydrobase bildete sich anscheinend auch nicht in Spuren und die Dihydroverbindung blieb amorph und konnte wegen zu geringer Basizität nicht in ein Salz übergeführt werden. Sie wurde deshalb nicht näher untersucht; aber es wurde konstatiert, daß sie sich mit Quecksilberoxyd zurückoxydieren ließ.

Reduktion von Chinolin.

Die Reduktion[1]) erfolgt hier außerordentlich leicht und schon bei Zimmertemperatur, wie bekannt, wenn man 1 Tl. Base mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure, der gleichen Menge Wasser und überschüssigem Zinkstaub 2—3 Tage stehen läßt und ab und zu umschüttelt. Es bildet sich auch etwas Tetrahydroverbindung. Man alkalisiert, destilliert mit Wasserdampf, saugt den Rückstand ab, trocknet und zieht mit Methylalkohol aus; durch Einengen oder Ausfällen mit Wasser erhält man die amorphe Substanz, die von ungefähr 60—100° schmilzt. Extrahiert man mit Äthylalkohol, so erhält man ein höher schmelzendes, aber gelbes Produkt, welches weiter polymerisiert zu sein scheint. Die Reinigung durch ein Salz gelang in keinem Falle.

Reduktion von *o*-Methyl-chinolin.

Die nach Skraup[2]) dargestellte Base wurde nach der früheren Vorschrift durch Erhitzen unter Rückfluß reduziert. Nach beendigter Wasserstoffentwicklung wird mit Wasser und Natriumacetat versetzt, abgesogen und die getrocknete Masse mit Methylalkohol ausgezogen, durch Wasser läßt sich die reduzierte Verbindung ausfällen. Sie ist basischer als die Dihydro-tolu-chinaldine und muß durch ein Salz gereinigt werden.

Salzsaures *o*-Tolu-dihydro-chinolin scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die konzentrierte absolut alkoholische Lösung der Base aus und schmilzt gegen 278°.

0.1470 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

$C_{10}H_{11}N.HCl$. Ber. Cl 19.53. Gef. Cl 19.31.

Im Gegensatz zu den obigen Basen fällt das *o*-Tolu-dihydro-chinaldin bei Zugabe von Wasser zu den Lösungen in Alkohol, Aceton oder Eisessig nicht aus, sondern erst auf Zugabe von Natriumacetat. Die eventuell nochmals durch das Salz gereinigte Base schmilzt bei 144°.

0.2136 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.89.

---

[1]) Vergl. Königs, B. **12**, 101, 252 [1879]; **14**, 99 [1881]. Wyschnegradsky, B. **12**, 1481 [1879]. Hoffmann, B. **16**, 728 [1883]. Ahrens, Z. El. Ch. **2**, 577. Oechsner, J. **1882**, 1079. Vincenti, G. **24**, II, 97.

[2]) M. **2**, 153.

Die Rückoxydation mit Quecksilberoxyd ist leicht mit 40% Ausbeute ausführbar, dagegen nicht mittels Chromtrioxyd.

Reduktion von *p*-Tolu-chinolin.

Die Darstellung der Base geschah nach Skraup[1]) und die Reduktion wurde nach der beim Chinolin beschriebenen Methode durchgeführt. Auch hier ist zu beobachten, daß bei der Extraktion mit Äthylalkohol ein gelbes, höher schmelzendes Produkt erhalten wird, während mit Methylalkohol ein farbloses Dihydroderivat resultiert, allerdings schmilzt dasselbe nicht scharf von etwa 60—105° und läßt sich auch, da wegen schwacher Basizität die Isolierung von Salzen nicht gelang, nicht weiter reinigen.

Um über die Art der Uneinheitlichkeit einen Anhalt zu bekommen, haben wir das wiederholt mit Methylalkohol und Wasser umgelöste Präparat Molekulargewichtsbestimmungen unterworfen und fanden dabei für die dimolekulare Beschaffenheit stimmende Zahlen. Es liegt also jedenfalls nicht ein teilweise höher polymerisiertes Präparat vor, sondern eine Isomerie in der Art der Reduktion oder der Verkettung zum Doppelmolekül.

0.1844 g Sbst. in 13 9 g Aceton gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.074°, 0.3039 g von 0.125°, 0.4052 g von 0.170°.

Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 306, 317, 293.

0.208 g Sbst. in 19.9 g Benzol haben eine Depression von 0.182°, 0.4929 g von 0.409°.

Mol.-Gew. Gef. 290, 302.

Die Oxydation zu *p*-Tolu-chinolin mit Quecksilberoxyd gelang mit 50% Ausbeute, mit Chromsäure aber nicht.

---

276. H. Thoms und W. Siebeling: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methylester und über die Konstitution des Antiarols.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

H. Schiffer[2]) hat im Hantzschschen Institut in Zürich die Einwirkung der Salpetersäure auf Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols studiert. Wir haben ähnliche Versuche neuerdings von dem Gesichtspunkte aus aufgenommen, um festzustellen, ob Salpetersäure unter gewissen Bedingungen Methoxylgruppen der Trimethylgallussäure zu beseitigen vermag.

---

[1]) Vergl. Fußnote 2, S. 2114. [2]) B. 25, 721 [1892].

Hierbei wurde ermittelt, daß die Methoxylgruppen der Trimethylgallussäure und ihrer Derivate — im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen alkalische Reduktion — der Einwirkung von Salpetersäure gegenüber sehr beständig sind.

Die aus unseren Versuchen sich ergebenden Resultate sind in Folgendem niedergelegt:

Bei der Nitrierung der Trimethylgallussäure konnte die Beobachtung Schiffers, der zufolge die Carboxyl- durch die Nitrogruppe ersetzt wird, bestätigt werden.

Das gleiche Mononitroprodukt bildet sich bei Einwirkung rauchender Salpetersäure auf die Eisessiglösung der Säure bei starker Kühlung (—15°). Eine weitergehende Wirkung zeigte die rauchende Salpetersäure erst beim Erwärmen:

In 5 g rauchende Salpetersäure wurde eine Lösung von 0.5 g Trimethylgallussäure in 5 g Eisessig gegossen. Es trat sogleich Reaktion ein, die durch Erwärmen vervollständigt wurde. Der entstandene Körper erwies sich als Dinitro-trimethylpyrogallol (Schmp. 119°):

$$C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3\,[1.2.3.4.5].$$

Als Hauptergebnis der Einwirkung von Salpetersäure auf die freie Trimethylgallussäure ist somit die leichte Eliminierung des Carboxyls und dessen Ersatz durch die Nitrogruppe zu nennen. Eine Veränderung an den schwer angreifbaren Methoxylgruppen der Säure ist unter diesen Umständen auch schwerlich zu erwarten. Eher möglich erschien dies, wenn die Carboxylgruppe durch Veresterung geschützt wurde.

Es gelang nun zwar, durch die Veresterung der Carboxylgruppe sie dem Angriff der Salpetersäure zu entziehen; jedoch war auch unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nicht imstande, eine Änderung an den Methoxylgruppen zu bewirken.

Es entstanden je nach dem Grade der Einwirkung zunächst der schon von Hamburg[1]) erwähnte Methylester der Mononitro-trimethylgallussäure,

$$C_6H(COOCH_3)(NO_2)(OCH_3)_3\,[1.2.3.4.5],$$

vom Schmp. 67° und weiterhin ein bisher noch unbekanntes Dinitroprodukt vom Schmp. 111°, dem die Formel

$$C_6(COOCH_3)(NO_2)_2(OCH_3)_3\,[1.2.6.3.4.5]$$

zukommt.

Die Darstellung dieses Esters der Dinitro-trimethylgallussäure geschah wie folgt:

---

[1]) M. **19**, 599.

2 g Trimethylgallussäureester wurden in 4—5 ccm Eisessig gelöst und in Eis gestellt, aus einem Tropftrichter 10 g rauchende Salpetersäure ganz allmählich zufließen gelassen und nach Beendigung der ersten Einwirkung das Gemisch so lange über freier Flamme erhitzt, bis die blutrote Farbe der Lösung in Goldgelb übergegangen war.

Der durch Eingießen in kaltes Wasser abgeschiedene Nitrokörper wurde aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert und in farblosen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten. Ausbeute 40%.

0.1594 g Sbst.: 0.2450 g CO_2, 0.0555 g H_2O. — 0.1557 g Sbst: 0.2393 g CO_2, 0.0517 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.2302 g Sbst.: 0.6830 g AgJ.

Ber.	C 41.77,	H 3.79,	N 8.86,	OCH_3 39.20.
Gef.	» 41.92, 41.916,	» 3.89, 3.71,	» 9.01,	» 39.17.

Der Dinitro-trimethylgallussäureester stellt wahrscheinlich das Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Trimethylgallussäureester dar. Selbst längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure führte eine Aufspaltung bezw. eine Eliminierung von Methoxyl nicht herbei.

Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure bewirkte teilweise Zerstörung der Substanz, während die Anwendung eines Nitriergemisches von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu völliger Oxydation der Substanz führte.

Verseifung der Nitro-trimethylgallussäureester.

Aus dem Mono- und dem Dinitro-trimethylgallussäuremethylester stellten wir die freien Säuren dar, um ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu prüfen.

Mononitro-trimethylgallussäure, $C_6H(COOH)(NO_2)(OCH_3)_3$ [1.2.3.4.5].

Diese bisher unbekannte Säure zeigt eine große Empfindlichkeit gegen alkoholische Kalilauge, weshalb man bei der Verseifung des Esters nicht zu lange erwärmen darf. Die Säure färbt sich leicht gelb bis braun bei längerem Aufbewahren am Licht.

Wir gewannen sie in guter Ausbeute wie folgt:

3 g Mononitrotrimethylgallussäureester (Schmp. 67°) wurden in 200 ccm einer äthylalkoholischen Kaliumhydroxydlösung durch Schütteln zur Lösung gebracht und ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Sodalösung aufgenommen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure

angesäuert. Die sich ausscheidende Nitrotrimethylgallussäure läßt sich aus Benzol in farblosen, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 163—164° erhalten.

Sie löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Ausbeute 2.7 g Säure aus 3 g Ester.

0.1665 g Sbst.: 0.2839 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1700 g Sbst.: 8.2 ccm N (13°, 744 mm).

Ber. C 46.7, H 4.28, N 5.45.
Gef. » 46.5, » 4.31, » 5.55.

Zu weiterem Beweise für die Zusammensetzung der Säure wurde die Analyse des Silber- und Bariumsalzes ausgeführt.

Das Silbersalz, $C_6H(COOAg)(NO_2)(OCH_3)_3$ [1.2.3.4.5].

Das über das Ammoniumsalz gewonnene Silbersalz wurde bei 50—60° getrocknet.

In Wasser ist es ziemlich löslich, beim Verdunsten der Lösung im Vakuum krystallisiert es in schwachgelben, wohlausgebildeten derben Krystallen.

0.0527 g Sbst.: 0.0156 g = 29.6% Ag. — 0.1156 g Sbst.: 0.0340 g = 29.42% Ag.

Ber. Ag 29.65.

Das Bariumsalz, $[C_6H(OCH_3)_3(NO_2).COO]_2Ba$.

Sehr leicht wasserlöslich.

0.0892 g Sbst.: 0.0318 g $BaSO_4$ = 20.99% Ba.

Ber. Ba 21.11.

Einwirkung von Salpetersäure auf Mononitro-trimethylgallussäure.

Es war zu erwarten, daß die Nitrotrimethylgallussäure wie die Trimethylgallussäure und die von Schiffer[1]) untersuchte Nitrotriäthylgallussäure Carboxyl abspalten und ein Dinitroprodukt liefern würde. Diese Vermutung bestätigte sich.

Die Säure ging beim Erwärmen mit sehr konzentrierter Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung in das bereits von Will[2]) auf anderem Wege erhaltene Dinitro-trimethylpyrogallol vom Schmp. 119° über:

$$C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3\ [1.2.3.4.5].$$

Auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Mononitro-trimethylgallussäure konnte also eine Beeinflussung der Methoxylgruppen nicht beobachtet werden.

---

[1]) B. **25**, 726 [1892]. [2]) B. **21**, 613 [1888].

Es war zu erwarten, daß die Nitro-trimethylgallussäure in ähnlicher Weise wie die Gallussäure ihr Carboxyl auch durch bloßes Erhitzen abgibt. Die Trimethylgallussäure tut dies bekanntlich nicht; sie kann vielmehr durch Vakuum-Sublimation gereinigt werden. Daß der Eintritt der Nitrogruppe die Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe begünstigt, konnte durch den Versuch festgestellt werden.

Kohlensäureabspaltung aus der Nitro-trimethylgallussäure durch Erhitzen.

Die Säure wurde unter Darüberleiten von Wasserstoffgas im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Bei 190° begann die Kohlensäureabspaltung, die bei 220° lebhafter wurde. Vorgelegte Barytlösung gab starke flockige Ausscheidung von Bariumcarbonat.

Der Versuch, aus dem harzig gewordenen Reaktionsrückstand das Abspaltungsprodukt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung:

$$C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_3 \; [2.3.4.5]$$

zu isolieren, bereitete Schwierigkeiten.

Neben unveränderter Säure konnten nur sehr geringe Mengen eines Nitrokörpers erhalten werden, der in analysenreine Form nicht zu bringen war. Zu eingehenderer Untersuchung, ob er, wie vermutet werden darf, mit dem von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer[1]) gefundenen Nitrokörper identisch ist, reichte die Substanz nicht aus. Immerhin hatte der Versuch gezeigt, daß die Abspaltbarkeit von Kohlensäure durch den Eintritt der Nitrogruppe wesentlich erleichtert worden ist. Noch deutlicher zeigt sich dies bei der

Dinitro-trimethylgallussäure,
$C_6(COOH)(NO_2)_2(OCH_3)_3$ [1.2.6.3.4.5].

Diese Säure zeichnet sich, ähnlich wie die Mononitro-trimethylgallussäure, jedoch in bedeutend verstärktem Maße, durch geringe Beständigkeit gegen verdünnte alkoholische Kalilauge aus. Sie ebenso wie die einfach nitrierte Säure durch Erwärmen ihres Esters mit alkoholischem Kali darzustellen, gelang nicht; die Substanz zersetzte sich vollständig. Versuche belehrten uns indes bald, daß die Verseifung des Esters schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und fast quantitativ vor sich geht.

3 g Dinitro-trimethylgallussäuremethylester (Schmp. 111°) wurden zu einer alkoholischen Kalilauge (5 : 200) gegeben. Der Ester löste sich mit rosa Farbe, die binnen 2 Minuten über Lachsfarben in Gelb überschlug. Nach 2-stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefel-

[1]) Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. **37**, 117 [1904].

säure neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die mit wenig Sodalösung aufgenommene und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Säure reinigten wir durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol. Sie zeigte hiernach den Schmp. 158—160°.

Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, schwerer in Wasser und unlöslich in Ligroin. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter CO_2-Entwicklung glatt auf.

Aus Benzol krystallisiert sie in kurzen farblosen Nadeln, die sich am Lichte allmählich gelb färben. Ausbeute: Aus 5 g Ester $4^1/_2$ g Säure.

0.1514 g Sbst.: 0.2227 g CO_2, 0.0491 g H_2O. — 0.1539 g Sbst.: 0.2258 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.1660 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.3390 g AgJ.

Ber.	C 39.74,	H 3.31,	N 9.27,	OCH_3 30.7.
Gef.	» 40,11, 40,01,	» 3.62, 3.60,	» 9.46,	» 29.71.

Daß der vorliegende Körper tatsächlich die Dinitro-trimethylgallussäure darstellt, konnten wir weiterhin beweisen durch die Rückbildung zum Ester, durch Titration und durch Analyse der Salze.

Rückbildung der Säure in den Ester.

Die Veresterung der Säure zum Dinitrotrimethylgallussäuremethylester ging viel schwerer vonstatten als der umgekehrte Vorgang.

1 g Säure wurde in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Darauf wurde 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt verdunstet. Die auskrystallisierten Nadeln bestanden zum großen Teil aus unveränderter Säure.

Bei der Behandlung mit Sodalösung ging die Säure in Lösung; der ungelöst gebliebene Teil erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der erwartete Ester vom Schmp. 111°. Es zeigte sich, daß nur 10 % der angewandten Säure verestert worden waren.

Titration der Säure mit $^n/_2$-NaOH.

0.2035 g Sbst. in wenig Alkohol gelöst verbrauchten 1.35 ccm $^n/_2$-NaOH. Ber. 1.348 ccm.

Das Bariumsalz der Säure, $[C_6(OCH_3)_3(NO_2)_2.COO]_2Ba$. Große schwach gelbgefärbte, äußerst wasserlösliche Prismen.

0.1547 g Sbst.: 0.0483 g Bariumsulfat = 18.37 % Ba. Ber. 18.54 % Ba.

Das Silbersalz der Säure, $C_6(OCH_3)_3(NO_2)_2.COOAg$. Mikroskopisch feine, lange Nadeln von gelber Farbe.

0.2007 g Sbst.: 0.0534 g Ag = 26.58 % Ag. Ber. 26.41 % Ag.

Kohlensäureabspaltung aus der Dinitro-trimethyl-gallussäure.

Die Säure zeigt nicht nur in ihrem Verhalten gegen Alkalien, sondern schon beim bloßen Erhitzen eine geringere Beständigkeit als die Mononitrotrimethylgallussäure.

Um die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zu messen, gestalteten wir den Versuch durch Vorlegen einer Barytlösung von bekanntem Gehalt quantitativ.

0.2148 g Säure wurden im Wasserstoffstrom über den Schmelzpunkt erhitzt. Bei 194° begann sich gleichmäßig Kohlensäure zu entwickeln. Diese Temperatur wurde bis zum Ende der Entwicklung (ca. 2 Stunden) gehalten. Die geschmolzene Masse hatte allmählich eine dunkelbraune Farbe angenommen, blieb jedoch klar und durchsichtig.

Wir hatten 30 ccm Barytlauge ($^n/_{10}$ mit dem Faktor 0.9215) verwendet. Diese entsprechen 27.65 ccm $^n/_{10}$-Lauge. Zum Zurücktitrieren mittels $^n/_{10}$-Oxalsäure bedurften wir 14.4 ccm. Mithin waren 27.65 — 14.40 = 13.25 ccm der Barytlauge von der abgespaltenen Kohlensäure verbraucht worden, d. h. 13.57 % CO_2 hatten sich abgespalten.

Dieser Wert stimmt annähernd für die Reaktion:

$$C_6(COOH)(NO_2)_2(OCH_3)_3 = C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3 + CO_2,$$

bei welcher 14.56 % CO_2 abgespalten werden.

Der braune, zähflüssige Reaktionsrückstand wurde in eine Kältemischung gebracht, worin er nach einiger Zeit erstarrte.

Der Körper ließ sich durch Umkrystallisieren aus Ligroin von beigemengter Säure befreien. Wir erhielten ihn in großen, gelben, durchsichtigen Krystallen, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser einen Körper vom Schmp. 85° lieferten. Wegen Substanzmangels konnte nur eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung und eine Stickstoffanalyse (letztere mit wenig Substanz) ausgeführt werden:

0.1221 g Sbst.: 0.1879 g CO_2, 0.0447 g H_2O. — 0.0666 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 764 mm).

Ber. C 41.86, H 3.87, N 10.85.
Gef. » 41.97, » 4.09, » 10.33.

Dem Körper ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:

$$C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3\ [2.\ 6.\ 3.\ 4.\ 5]$$

zuzuschreiben.

Nitrierung der Dinitro-trimethylgallussäure.

Während einerseits die Trimethylgallussäure durch die Einführung von Nitrogruppen an Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Alkalien und auch gegenüber erhöhter Temperatur abnimmt, ist andererseits eine Zunahme der Beständigkeit gegenüber der Einwirkung starker Salpetersäure zu erkennen.

Trimethylgallussäure reagiert noch mit verdünnter Salpetersäure, ihr Mononitroderivat erst mit einem Gemisch von 65-proz. und rauchender Salpetersäure. Auf die Dinitrotrimethylgallussäure wirkt rauchende Salpetersäure selbst beim Erwärmen noch nicht ein.

Einige Aussicht auf Erfolg hatte erst ein mit einem Nitriergemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure unternommener Versuch. Es traten hierbei dunkelrote Färbung und Gasentwicklung als Zeichen einer stattgefundenen Reaktion auf. Durch Erwärmen wurde jedoch die Substanz völlig zerstört. Beim Eingießen in Eiswasser zeigte sich keine Abscheidung.

Es gelang uns indes bei einiger Vorsicht, das Reaktionsprodukt zu fassen, bevor Zersetzung eintrat, indem wir folgenden Weg einschlugen.

Trinitro-trimethylpyrogallol, $C_6(NO_2)_3(OCH_3)_3$[1. 2. 6. 3. 4. 5].

Je 0.5 g Dinitrotrimethylgallussäure wurden in ein gekühltes Gemisch von 4 ccm rauchender Salpetersäure und 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure ganz allmählich eingetragen. Der Körper löste sich mit tiefroter Farbe. Wir warteten mit dem Eintragen einer neuen Portion immer so lange, bis die vorige sich gelöst und die Flüssigkeit sich wieder aufgehellt hatte. Die Temperatur durfte hierbei 20° nicht übersteigen.

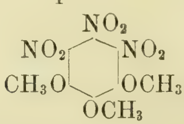
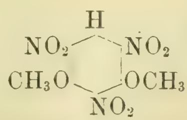
Nachdem alles eingetragen war, ließen wir in Eis noch 1/2 Stde. stehen, wobei sich die Flüssigkeit allmählich unter Kohlensäureentwicklung hellgelb färbte. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein orangegelbes Öl aus, welches in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

Aus heißem Methylalkohol, unter Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung, krystallisierte der erhaltene Körper in feinen gelben Nadeln vom scharfen Schmp. 128°. Ausbeute: 25 % der angewandten Säure.

0.1330 g Sbst.: 0.1752 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — 0.1364 g Sbst.: 0.1796 g CO_2, 0.0372 g H_2O. — 0.1474 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 758 mm). — 0.1457 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 748 mm).

$C_9H_9O_9N_3$.	Ber.	C 35.65,	H 3.0,	N 13.9.
	Gef.	» 35.93, 35.91,	» 3.29, 3.05,	» 14.79, 14.76.

Da der Ausfall der Stickstoffbestimmungen nicht den Zweifel behob, ob dem Körper die Formel

I.  oder II.  [1])

[1]) C = 35.2, H = 2.56, N = 15.4

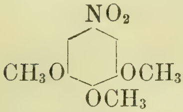
zukommt, nahmen wir noch die Methoxylbestimmung zu Hilfe. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten mit dem für Formel I (3 Methoxylgruppen) berechneten Werte überein.

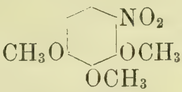
0.1557 g Sbst.: 0.3616 g AgJ = 30.66 % OCH_3. — 0.1546 g Sbst.: 0.3586 g AgJ = 30.61 % OCH_3.

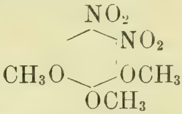
$C_9H_9O_9N_3$. Ber. OCH_3 30.69.

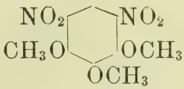
Die Nitrierung ist also bei der Dinitrotrimethylgallussäure in analoger Weise wie bei der Trimethylgallussäure und deren Mononitroderivat ohne Beeinflussung der Methoxylgruppen verlaufen. Dem entstandenen Körper kann man die Formel eines Trinitro-trimethylpyrogallols zuschreiben.

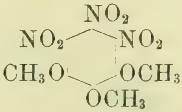
Mit diesem Nitrokörper ist die Zahl der möglichen Nitroderivate des Trimethylpyrogallols erschöpft. Es sind die folgenden[1]):

I. 
Schmp. 100°

II. 
Schmp. 44°

III. 
Schmp. 126° (nach Will)

IV. 
Schmp. 85°

V. 
Schmp. 128°

Von diesen sind I, II, III bereits von anderer Seite und auf abweichendem Wege dargestellt worden. Die Körper IV und V wurden von uns zuerst erhalten.

Für die beiden erstgenannten Mononitrokörper liegt eine sichere Konstitutionsbestimmung noch nicht vor. Es schien uns daher bei dieser Gelegenheit geboten, diese Lücke der Literatur noch auszufüllen.

Ferner bedurfte die nur geringe Schmelzpunktsdifferenz zwischen Di- und Trinitrokörper (126° und 128°) noch der Aufklärung.

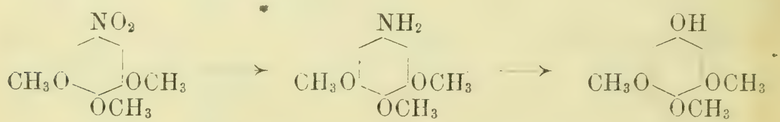
Bei der letzteren Untersuchung zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Willschen Dinitrokörpers zu hoch angegeben ist. Wir erhielten den Dinitrokörper sowohl aus Trimethylgallussäure, als auch aus Mononitrotrimethylgallussäure vom Schmp. 119°. Selbst mehrfaches Umkrystallisieren, auch aus Eisessig, ergab keinen höheren Schmelzpunkt.

[1]) I. und III.: Will, B. 21, 612—613 [1888].; II.: Einhorn, Cobliner und Pfeiffer, B. **37**, 117 [1904].

Schließlich stellten wir den Körper nach Wills eigenen Angaben aus dem Mononitrokörper dar, den wir wiederum nach Will aus Pyrogalloltrimethyläther gewonnen hatten, und erhielten ihn ebenfalls nur vom Schmp. 119°.

Wir halten daher diesen Schmelzpunkt des Dinitrotrimethylpyrogallols (Formel III) für zutreffend.

Was die Konstitutionsbestimmung der Mononitrokörper anbetrifft, so glaubten wir zunächst durch CO_2-Abspaltung aus der Mononitrotrimethylgallussäure zu Formel II zu gelangen. Dieses Nitroderivat hätte dann bei 44° schmelzen müssen, wonach für den Willschen Mononitrokörper nur die Struktur I übrigbliebe. Jedoch scheiterte dieser Versuch, wie erwähnt, daran, daß das Reaktionsprodukt nicht zu isolieren war. Auch Erhitzen der Säure mit überschüssigem Kalk hatte nicht den gewünschten Erfolg. Wir schlugen daher zur Konstitutionsbestimmung den folgenden Weg ein:



Es gelang uns, das aus dem Willschen Mononitroprodukt durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhältliche Amin[1]) durch Diazotieren und Zersetzen des Diazokörpers in ein Phenol überzuführen, welches mit dem von Will[2]) und später von Kiliani[3]) auf anderem Wege, unter dem Namen Antiarol, erhaltenen Körper identisch ist.

Versuch: 1 g Amino-pyrogalloltrimethyläther wurde in 10 g 20-prozentiger Schwefelsäure gelöst und kalt mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Hierauf erhitzten wir auf dem Wasserbade, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand und ließen langsam erkalten.

Es schieden sich außer einer Harzmasse leicht mechanisch davon zu trennende gelbgefärbte Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt, durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol rein weiß erhalten wurden. Schmp. 146°.

Sie erwiesen sich als das Willsche Phenol $C_6H_2(OH)(OCH_3)_3$ [1. 3. 4. 5], mit welchem gemischt, sie keine Depression ergaben.

Damit ist nicht nur die Konstitution des einen, sondern auch des anderen Mononitrokörpers erwiesen, sowie ferner auch die des erhaltenen Antiarols sicher gestellt, für welches bisher noch die Formeln des 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzols und eines 4-Oxy-1.3.5-trimethoxy-

[1]) B. **21**, 613 [1888]. [2]) B. **21**, 612 [1888]. [3]) C. **1896**, II. 591.

benzols in Frage kamen. Will hatte nämlich den Körper durch teilweises Methylieren von Dimethoxy-hydrochinon erhalten und dabei unentschieden gelassen, an welcher Stelle Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt war.

Das Antiarol, welches aus dem Milchsafte des javanischen Giftbaumes Antiaris toxicaria Leschen zuerst erhalten wurde, erweist sich also als ein 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzol, $C_6H_2(OH)(OCH_3)_3$ [1. 3. 4. 5].

277. H. Thoms und W. Drauzburg: Über die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydro-anethol.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Gibt man zu Dihydroanethol, $C_6H_4(C_3H_7)(OCH_3)$[1.4], 25-proz. Salpetersäure, so tritt keine sichtbare Einwirkung ein, selbst nicht bei 8-tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches oder beim Erwärmen desselben. Deutliche Veränderung zeigt sich indes bei Anwendung einer konzentrierten Säure. Versetzt man ein Gemisch gleicher Teile Dihydroanethol und Eisessig mit einem Gemisch gleicher Teile 45-proz. Salpetersäure und Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte gelb; auf dem Wasserbade angewärmt, tritt unter Entwicklung nitroser Dämpfe heftige Reaktion ein.

Das entstandene Reaktionsprodukt erweist sich als nicht einheitlich. Schon beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheiden sich aus demselben Krystalle ab, während der Boden des Gefäßes von einem dicken, korallenroten, nicht krystallisierenden Öl bedeckt ist.

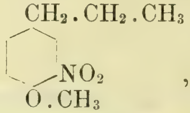
Die Krystalle konnten als Anissäure identifiziert werden. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol hat Cahours[1]) das Entstehen von Anissäure neben Anisaldehyd bereits beobachtet. Daß dieser auch aus dem Dihydroanethol durch die oxydierende Einwirkung der Salpetersäure gebildet wird, konnte durch uns festgestellt werden.

Wird das nach dem Behandeln mit Soda und nach Entfernung des Anisaldehyds übrigbleibende Öl im luftverdünnten Raum destilliert, so geht zunächst noch unverändert gebliebenes Dihydroanethol über. Bei 169° und 9 mm Druck wird ein hellgelbes Öl erhalten, das sich als ein Mononitroderivat des Dihydroanethols erweist.

[1]) A. 56, 307; 41, 565.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurde das Mononitro dihydroanethol einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Hierbei resultierte eine Mononitro-anissäure vom Schmp. 186—187°, welche sich identisch erwies mit der von Salkowski[1]) dargestellten 3-Nitro-anissäure, $C_6H_3(COOH)(NO_2)(OCH_3)$ [1.3.4].

Hierdurch ist zugleich auch die Konstitution des bei der Nitrierung des Dihydroanethols entstandenen Mononitrodihydroanethols festgelegt, welches nunmehr als ein 1-Propyl-3-nitro-4-methoxybenzol,

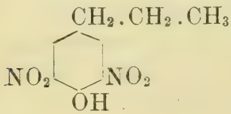


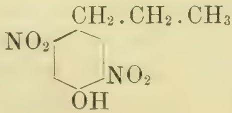
,

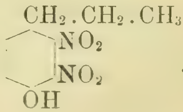
bezeichnet werden kann.

Dieses war jedoch nicht das einzige Nitroprodukt, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Dihydroanethol entstanden war. Es konnte noch ein zweites aufgefunden werden, welches beim Behandeln des Öls mit Sodalösung von dieser aufgenommen worden ist und sich nach dem Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure aus der Natriumverbindung wieder abscheidet. Der hierbei entstehende krystallinische Niederschlag kann mit Wasserdämpfen verflüchtigt und so gereinigt werden.

Diese Verbindung zeigt die Eigenschaften eines Phenols, denn es ließ sich in gut krystallisierende Verbindungen, nämlich Acetyl- und Benzoylderivate, sowie in einen Kohlensäureester und in ein Urethan überführen. Methoxyl war nach Zeisel in dem Phenol nicht nachweisbar. Es enthält zwei Nitrogruppen. Über die Stellung dieser konnte zunächst nichts ausgesagt werden, doch da dieses Dinitroprodukt aus dem Mononitrodihydroanethol dargestellt werden kann, und die Konstitution des letzteren feststeht, so läßt sich hieraus folgern, daß bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Dihydroanethol zunächst das Mononitroprodukt entsteht, und daß dann die Salpetersäure sowohl oxydierend wirkt unter Beseitigung des Methyls der Methoxylgruppe, als auch gleichzeitig nitrierend. Für das auf diese Weise entstandene Dinitrophenol kommen die folgenden drei Konstitutionsformeln in Betracht:







.

[1]) A. 173, 52.

Nicht möglich war es, trotzdem dies wohl erwartet werden konnte, als Zwischenprodukt das Mononitropropylphenol,

$$C_6H_3(C_3H_7)(NO_2)(OH)[1.3.4],$$

aufzufinden. Auch konnte nicht die gleichzeitige Bildung einer der Nitroanissäuren beobachtet werden, woraus gefolgert werden muß, daß nach dem Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül des Dihydroanethols Salpetersäure die Oxydation der Propylgruppe zu einer Carboxylgruppe nicht zu bewirken vermag, während dies, wie oben ausgeführt, durch Kaliumpermanganat leicht geschieht. Bemerkenswert ist der bei den Phenoläthern unseres Wissens noch nicht beobachtete Fall, daß Salpetersäure aus einer Methoxylgruppe die Methylgruppe durch Oxydation beseitigt. In anderen Fällen, wie beim Dihydroasaron, wird durch die Einwirkung der Salpetersäure die ganze Methoxylgruppe entfernt und durch eine Nitrogruppe ersetzt.

Zur Feststellung der Konstitution des Dinitro-propylphenols wurde zunächst versucht, durch Oxydation der Alkylgruppe mittels Kaliumpermanganats zu einer Dinitro-oxybenzoesäure zu gelangen. Dieser Weg erwies sich jedoch als ungangbar.

Als Konstitution für das Dinitrophenol wurde von uns die erste der drei obigen Formulierungen angenommen, es also als ein 1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxybenzol angesprochen.

Für die 3.5-Stellung erscheint uns das Verhalten des Amins beweisend. Reduziert man nämlich zu dem entsprechenden Diaminoprodukt und diazotiert dieses, so erhält man einen braunen Farbstoff. Diese Reaktion tritt erfahrungsgemäß bei Metaaminen ein, indem sich dabei ein Molekül der diazotierten Verbindung mit einem der nichtdiazotierten unter Bildung der chromophoren Gruppe .N:N. verbindet. Zu der 3-Stellung der zuerst eingetretenen Nitrogruppe kommt daher mit großer Wahrscheinlichkeit die 5 Stellung in Betracht. Diese Tatsache stimmt auch überein mit der analogen Bildung des *m*-Dinitrobenzols und der Dinitrobenzoesäure aus den entsprechenden Mononitroderivaten.

Das Diaminophenol erwies sich in freiem Zustande unbeständig. Das salzsaure Salz der Base ließ sich aber in genügender Menge zur Analyse reinigen. Auch dieses veränderte sich, wenn es nicht sehr gut getrocknet war, an der Luft sehr bald.

Aus dem Diaminophenol bezw. dem salzsauren Salz desselben ließen sich zwei gut charakterisierte Derivate, nämlich ein Acetyl- und Benzoylprodukt, darstellen. Das Acetylprodukt enthält zwei Acetylgruppen und zwar wurden die Aminogruppen acetyliert. Es ist daher in Alkali leicht löslich, ebenso in heißem Wasser. Das

Benzoylprodukt enthält drei Benzoylgruppen und ist in kaltem Alkali unlöslich. Weitere Nitrierung oder Halogenisierung des Dinitrophenols konnten nicht erzielt werden.

Experimenteller Teil.

Nitrierung des Dihydro-anethols.

20 g Dihydroanethol wurden mit ebensoviel 45-proz. Salpetersäure zusammengegeben. Das Gefäß wird mit einem Trichter bedeckt, durch den die an einer Turbine befindliche gläserne Rührvorrichtung geht. Die Turbine wird so stark als möglich in Gang gesetzt und das Wasserbad langsam angeheizt. Zeigt sich dabei eine leichte Braunfärbung des Reaktionsgemisches, so wird der Gang der Turbine verlangsamt. Die Reaktion tritt dann bald ein. Da bei Beginn der Einwirkung das Gemisch sich stark erwärmt, ist weiteres Erhitzen überflüssig. Nach beendigter Reaktion hat sich am Boden ein korallenrotes Öl abgesetzt, während sich darüber eine hellgelbe Flüssigkeit befindet. Läßt man letztere erkalten, so scheiden sich aus ihr hellgelbe Krystalle ab, die gesammelt und durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Durch Auskochen des Öls mit Wasser lassen sich weitere Mengen Krystalle gewinnen, die mit den ersteren identisch sind und sich als Anissäure (Schmp. 184°) erweisen.

0.1210 g Sbst.: 0.2796 g CO_2, 0.0601 g H_2O.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.2, H 5.2.

Gef. » 63.01, » 5.55.

Anisaldehyd.

Nach Entfernung der Anissäure aus dem nitrierten Öl und Herausnehmen des in Natriumcarbonat löslichen Dinitrophenols wird mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und mit konzentrierter Bisulfitlauge geschüttelt. Die dabei entstehende krystallinische Abscheidung wird abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen, mit Natriumcarbonat zersetzt und das abgeschiedene Öl in Äther übergeführt. Es siedet bei 248° und erweist sich als Anisaldehyd.

0.3703 g Sbst.: 0.9507 g CO_2, 0.1936 g H_2O.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.02, » 5.84.

Mononitro-dihydroanethol, $C_6H_3(C_3H_7)(NO_2)(OCH_3)$[1.3.4].

Nach Entfernung des Aldehyds wird das übrig gebliebene gelbliche Öl bis 230° erhitzt. Dabei destilliert eine fast farblose Flüssigkeit über, die zum größten Teile aus unverändertem Dihydroanethol besteht. Der über 230° siedende Anteil wird unter vermindertem Druck

destilliert. Es geht bei 164—169° ein Öl über bei 9 mm, das bei —6° vollständig erstarrt. Dies Öl erwies sich als Mononitrodihydroanethol.

0.3223 g Sbst.: 0.7310 g CO_2, 0.2027 g H_2O. — 0.1469 g Sbst.: 9.0 ccm N (12°, 756.2 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. C 61.60, H 6.70, N 7.20.
Gef. » 61.85, » 7.03, » 7.31.

Die Methoxylbestimmung fiel, wie dies bei Nitrokörpern oft der Fall ist, etwas zu niedrig aus.

0.7085 g Sbst.: 0.8227 g J.

Für eine OCH_3-Gruppe. Ber. 15.9. Gef. 13.3.

Oxydation des Mononitro-dihydroanethols.

2 g des Öles wurden mit 20 g 20-prozentiger Schwefelsäure versetzt, und in kleinen Portionen fein gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugegeben. Durch geringe Anwärmung auf dem Wasserbade wird die Reaktion eingeleitet und solange Permanganat hinzugefügt, bis die Rotfärbung in der Wärme ca. 10 Minuten anhält. Die noch warme Lösung wird sodann filtriert. Beim Erkalten des Filtrates scheiden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 186—187° zeigen, den Schmelzpunkt der 3-Nitrosäure.

0.1357 g Sbst.: 0.2714 g CO_2, 0.0455 g H_2O. — 0.1121 g Sbst.: 6.7 ccm N (12.5°, 762 mm).

$C_8H_7O_5N$. Ber. C 48.71, H 3.58, N 7.11.
Gef. » 48.52, » 3.67, » 6.71.

1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxy-benzol, $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_2(OH)$ [1.3.5.4].

Das zur Entfernung der Anissäure mit Wasser ausgekochte Öl wird mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung solange extrahiert, als diese Lösung noch Rotfärbung zeigt. Durch Dekantieren und Filtrieren wird die Natriumcarbonatlösung von dem ungelöst gebliebenen Öl getrennt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Es scheiden sich Nadeln ab, die getrocknet dunkelrotgrünlich schillern und nach längerem Liegen an der Luft rotgelb gefärbt sind. Bei 264° sintern sie und zersetzen sich unter Verpuffung. Die abgesaugten Krystalle werden auf Tonplatten bei 100—110° getrocknet, sodann nach dem Pulverisieren mit wasser- und alkoholfreiem Äther gewaschen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank wird die anfangs milchige Fällung krystallinisch. Mit gespannten Wasserdämpfen läßt sich der Körper verflüchtigen; er erstarrt in der Vor-

lage zu gelben, bei 46° schmelzenden Krystallen. Diese sind in Alkohol, Äther und Ligroin leicht löslich, schwer in Wasser. Aus Äther krystallisiert die Verbindung in prismatischen Säulen. Die Analyse des über Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

0.1646 g Sbst.: 0.1880 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.1690 g Sbst.: 0 2946 g CO_2, 0.0729 g H_2O. — 0.1836 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 760.9 mm). — 0.1710 g Sbst.: 17.9 ccm N (16.5°, 766 9 mm).

$C_9H_{10}O_5N_2$.	Ber.	C 47.76,	H 4.46,	N 12.39.
	Gef.	» 47.72, 47.54,	» 4.58, 4.82,	» 12.32, 12.46.

Weiterhin wurden Versuche gemacht, das Kaliumsalz sowie das Silbersalz des Dinitrophenols zu analysieren. Dies gelang indes nicht, da die Verbindungen sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen. Mit 0.1857 g des Dinitrophenols wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen. Nach einstündiger Dauer wurde der Versuch abgebrochen, da sich kein Niederschlag gebildet hatte.

Es ist also keine Methoxylgruppe in dem Körper vorhanden. Den Ergebnissen der Analyse und dem Verhalten desselben zufolge liegt ein Phenol, und zwar $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_2(OH)$ vor. Der Phenolcharakter konnte durch nachstehend beschriebene Derivate erwiesen werden.

Derivate des Dinitro-propylphenols.

1. Acetylderivat. 1 g des Phenols wird mit ca. 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat und der berechneten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden gekocht und in kaltes Wasser unter Umrühren eingegossen. Dabei krystallisiert das erst ölige Produkt sehr bald. Es wurde aus Ligroin unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 89°. Der Körper ist in Natriumcarbonat sowie in Natronlauge unlöslich.

0.1568 g Sbst.: 0.2824 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1349 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 744.6 mm).

$C_{11}H_{12}O_6N_2$.	Ber.	C 49.25,	H 4.48,	N 10.44.
	Gef.	» 49.12,	» 4.70,	» 10.83.

2. Benzoylderivat. Das Benzoylderivat konnte nicht nach der Schotten-Baumannschen Methode durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung erhalten werden, wohl aber mittels Benzoesäureanhydrids. Schmp. 86.5—87°.

0.1605 g Sbst: 0.3431 g CO_2, 0.0652 g H_2O. — 0.2177 g Sbst.: 15.3 ccm N (18.5°, 766 mm).

$C_{16}H_{14}O_6N_2$.	Ber.	C 58.18,	H 4.28,	N 8.49.
	Gef.	» 58.30,	» 4.54,	» 8.29.

Versuchte Methylierung des Dinitro-propylphenols.

Die mit Methyljodid und Dimethylsulfat versuchte Methylierung führte zu keinem Resultate, obwohl die Versuchsbedingungen mannigfach abgeändert wurden. Auch beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung des Phenols in Methylalkohol konnte kein methyliertes Produkt erhalten werden.

Diphenylurethan des Dinitro-propylphenols, $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_2[O.CO.N(C_6H_5)_2]$ [1.3.5.4].

Nach der von Herzog[1]) angegebenen Methode wurde das Diphenylurethan dargestellt. Eine Lösung von 1 g des Dinitrophenols und der berechneten Menge Diphenylharnstoffchlorid wurde in Pyridin im Wasserbade 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser unter Umrühren gegossen und das Urethan unter Zusatz von Knochenkohle aus Ligroin umkrystallisiert. Der in Würfeln krystallisierende Körper schmilzt bei 136.5°.

0.1328 g Sbst.: 0.3053 g CO_2, 0.0574 g H_2O. — 0.1236 g Sbst.: 10.7 ccm N (20.5°, 754.5 mm)

$C_{22}H_{19}O_6N_3$. Ber. C 62.69, H 4.55, N 9.98.
Gef. » 62.70, » 4.83, » 10.00.

Kohlensäureester des Dinitro-propylphenols, $C_6H_2(C_3H_7)(NO_2)_2(OCOOCH_3)$ [1.3.5.4].

0.4 g des gut gereinigten Natriumphenolats werden in Eiswasser gelöst chlorkohlensaures Methyl in Kältemischung auf ca. —6° abgekühlt und tropfenweise die berechnete Menge unter Schütteln und Abkühlen in Kältemischung zugegeben. Es bildet sich nach ca. 10 Minuten ein Niederschlag. Aus Ligroin wurden nadelförmige, fast weiße Krystalle erhalten, die bei 85.5—86.5° schmelzen.

0.1480 g Sbst.: 0.2524 g CO_2, 0.0602 g H_2O. — 0.1293 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 750.9 mm).

$C_{11}H_{12}O_7N_2$. Ber. C 46.43, H 4.25, N 9.93.
Gef. » 46.51, » 4.55, » 9.97.

Mit dem Kohlensäureester wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen, die, wie aus den beim Mononitrodihydroanethol angegebenen Gründen hervorgeht, nur einen annähernden Wert lieferte.

0.1814 g Sbst.: 0.1310 g AgJ.

$C_{11}H_{12}O_7N_2$. Ber. OCH_3 10.8. Gef. OCH_3 9.44.

Überführung des Mononitro-dihydroanethols in das Propyl-dinitro-oxy-benzol.

Versetzt man Mononitrodihydroanethol mit der gleichen Gewichtsmenge 45-prozentiger Salpetersäure und erhitzt unter vorsichtigem

[1]) B. **41**, 636 [1908].

Hinzufügen von konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so tritt unter Entwicklung nitroser Gase die Bildung des korallenroten Öles auf, welches nach der vorstehend beschriebenen Methode auf Dinitrophenol verarbeitet wurde. Das so gewonnene Dinitrophenol zeigte alle Eigenschaften des früher isolierten.

0.1717 g Sbst.: 0.2999 g CO_2, 0.0732 g H_2O. — 0.1104 g Sbst.: 11.15 ccm N (14.5°, 765 mm).

$C_9H_{10}O_5N_2$. Ber. C 47.76, H 4.46, N 12.39.
Gef. » 47.64, » 4.77, » 12.07.

Die vorstehenden Versuche beweisen, daß das Mononitro-dihydroanethol das primäre bezw. Zwischenprodukt zwischen dem Dihydroanethol und dem Propyldinitrophenol darstellt.

Chlorhydrat des 1-Propyl-3.5-diamino-4-oxybenzols, $C_6H_2(C_3H_7)(NH_2.HCl)_2(OH)$ [1.3.5.4].

In alkalischer Lösung gelang die Reduktion des 1-Propyl-3.5-dinitro-4-oxybenzols nicht. Es wurde daher in folgender Weise verfahren.

10 g des Phenols wurden mit 100 ccm 25-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und nach und nach soviel Zinnspäne hinzugegeben, bis die durch das Phenol gelb gefärbte Lösung klar und farblos geworden und das auf der Säure schwimmende Phenol vollständig in Lösung übergegangen war. Aus der zinnhaltigen sauren Flüssigkeit wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelzinn abfiltriert und das klare Filtrat unter Durchleiten von Wasserstoff in luftverdünntem Raume eingedampft. Es schieden sich Krystalle ab, die sich in Alkohol mit brauner Farbe lösten. Diese alkoholische Lösung in Äther filtriert, ließ das Diaminochlorhydrat in fast weißer, feinkrystallinischer Form sich ausscheiden. In völlig trockenem Zustande war der Körper an der Luft haltbar. Zwecks Reinigung wurde er mehrere Male aus alkoholischer Lösung mit Äther ausgefällt und analysiert.

Die Werte der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, die im Bleichromatrohr vorgenommen wurde, sind nur infolge der Ergänzung durch die gutstimmenden Werte für Stickstoff und Chlor brauchbar.

0.1283 g Sbst.: 0.2098 g CO_2, 0.0834 g H_2O. — 0.1772 g Sbst.: 0.2066 g AgCl. — 0.1493 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 760.2 mm).

$C_9H_{16}ON_2Cl_2$. Ber. C 45.18, H 6.75, N 11.79, Cl 29.66.
Gef. » 44.60, » 7.25, » 11.59, » 30.04, 29.85.

Acetylderivat des 1-Propyl-3.5-diamino-4-oxybenzols, $C_6H_2(C_3H_7)(NHCOCH_3)_2(OH)$[1.3.5.4].

Das Chlorhydrat des Diamins wurde in ausgekochtem Wasser gelöst und in geringem Überschuß Natriumacetat und freie Essigsäure, dann nach dem

Abkühlen in großen Abständen tropfenweise Essigsäureanhydrid zugegeben. Geschah die Zugabe des Anhydrides schneller, oder wurde nicht sehr stark gekühlt, so bildeten sich harzige Klumpen, die sich nur schwierig reinigen ließen. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Auch in heißem Wasser war er löslich und krystallisierte daraus in Nadeln. Er schmilzt bei 161.5—162°. Eine Acetylierung mittels Acetylchlorid in alkalischer Lösung gelang nicht.

0.1426 g Sbst.: 0.3269 g CO_2, 0.0943 g H_2O. — 0.1583 g Sbst.: 14.8 ccm N (13.5°, 756 mm).

$C_{13}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 62.36, H 7.25, N 11.20.
Gef. » 62.52, » 7.40, » 11.08.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Körper 2 Acetylgruppen aufgenommen hat. Diese Gruppen sind an die Aminogruppen getreten, so daß der Phenolcharakter des Körpers bestehen blieb. Er löst sich leicht in kalten Alkalien und läßt sich durch Säuren wieder ausfällen.

Benzoylderivat des 1-Propyl-3.5-diamino-4-oxybenzols, $C_6H_2(C_3H_7)(NHCOC_6H_5)_2(OCOC_6H_5)$[1.3.5.4].

5 g des Dinitrophenols wurden mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die Salzsäurelösung des Amins zusammen mit dem $SnCl_2$ wurde abfiltriert und so viel Natronlauge zugegeben, bis sich das entstandene $Sn(OH)_2$ gelöst hatte. Die etwas bräunliche, stark alkalische Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert. Es schied sich bald ein fast weißer Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 198° zeigte. Er krystallisiert in feinen Nadeln, die sich zu Rosetten zusammenlagern. In Wasser ist der Körper nicht löslich, ebensowenig in Alkalien. Aus der Elementaranalyse, sowie aus der Unlöslichkeit des Körpers in starkem Alkali geht hervor, daß er dreifach benzoyliert ist.

0.1839 g Sbst.: 0.5021 g CO_2, 0.0911 g H_2O. — 0.1393 g Sbst.: 6.8 ccm N (11°, 766.5 mm).

$C_{30}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 75.28, H 5.48, N 5.86.
Gef. » 75.11, » 5.59, » 5.89.

Eine Diazotierung des Diamins gelang nicht; es bildete sich bei der Einwirkung von Natriumnitrit, ob sie nun bei — 9°, bei 0° oder bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wurde, stets ein brauner Farbstoff. Diese Farbstoffe, die der Bismarckbraun-Reihe angehören, gelten als Charakteristikum der in *m*-Stellung befindlichen Aminogruppen.

278. H. Thoms und W. Siebeling: Zur Frage der Eliminierbarkeit von Methoxylgruppen aus Phenoläthern durch nascierenden Wasserstoff.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Über die durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure hervorgerufenen Veränderungen an Methoxylgruppen in Phenoläthern hat der eine von uns (Th.) in mehreren Arbeiten berichtet[1]). Über Methoxyl-Eliminierung durch nascierenden Wasserstoff (aus metallischem Natrium und Alkohol) sind erst in jüngster Zeit Arbeiten publiziert worden. Daß Methylendioxygruppen sich auf diese Weise aufspalten lassen, ist allerdings schon länger bekannt. Die Aufspaltung erfolgt z. B. beim Isosafrol[2]), indem in *para*-Stellung zur Propenylgruppe Wasserstoff für den Substituenten eintritt, während sich in *meta*-Stellung eine Hydroxylgruppe bezw. deren Natriumverbindung bildet. Die gleiche Reaktion fanden Ciamician und Silber[3]) beim Isapiol und Thoms[4]) beim Isomyristicin.

Bei den Methoxylverbindungen war diese Art Aufspaltung bis vor kurzem noch neu. Über den ersten hierher gehörigen Fall berichten Kostanecki und Lampe[5]), welche ein Trimethylpyrogallolderivat, das Leukotrimethylgalloylcumaran, hydrierten, in der Hoffnung, den Cumaranring zu öffnen; statt dessen verlief die Reaktion derart, daß die *para*-ständige Methoxylgruppe durch den nascierenden Wasserstoff eliminiert wurde.

Ganz analog verhielt sich das von Semmler[6]) untersuchte Elemicin. Auch hier wurde die *para*-ständige Methoxylgruppe durch den nascierenden Wasserstoff entfernt:



Derselbe Autor fand, daß Trimethylgallussäure, mit Natrium und Alkohol hydriert, zwei Methoxylgruppen abspaltet[7]). Es entsteht dabei *m*-Methoxybenzoesäure. Semmler selbst sagt über die Abspaltbarkeit der Methoxylgruppe aus dem Molekül des Elemicins: »Die Propenylgruppe verhält sich demnach analog wie die in der *para*-Stellung be-

---

[1]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin Bd. I, II, V, VI.

[2]) B. **23**, 1162 [1890]. [3]) B. **23**, 2285 [1890]. [4]) B. **36**, 3446 [1903].

[5]) B. **41**, 1327 [1908]. [6]) B. **41**, 2556 [1908]. [7]) B. **41**, 1774 [1908].

findliche Ketogruppe in dem von v. Kostanecki beobachteten Falle. Es muß also die bei der Reduktion nicht veränderte Carboxylgruppe sein, welche auch die zweite Methoxylgruppe herausnimmt, während sowohl das zur *n*-Propylgruppe reduzierbare Propenylradikal als auch die zum Alkohol reduzierbare Ketogruppe nicht weiter einwirken können.«

Die Ähnlichkeit des in dem Petersilienöl von Thoms[1]) entdeckten 1-Allyl-2.3.4.5-tetramethoxy-benzols mit dem Elemicin veranlaßte Thoms, auch diesen Körper auf sein Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff weiterhin zu prüfen. Die Versuche ergaben indes nur eine partielle Aufspaltung der Methoxylgruppen.

Die von Semmler, wie auch von Kostanecki bei Derivaten der Trimethylgallussäure beobachteten Fälle einer Methoxyl-Eliminierung legen die Vermutung nahe, daß die Konstitution dieser Säure die leichte Abspaltung von Methoxyl bedingt. Es gelang Semmler nicht, an einer anderen methoxylhaltigen Säure die Eliminierung von Methoxylgruppen durch alkalische Reduktion zu bewirken.

Wir haben nun aus einem besonderen Grunde einige weitere, auf ihre Methoxyl-Eliminierbarkeit durch nascierenden Wasserstoff noch nicht untersuchte Phenoläther geprüft, und zwar das Anethol bezw. Dihydroanethol, den *m*-Propyl-phenoläther, das Methylisoeugenol und das Asaron bezw. Dihydroasaron. Bei den monomethoxylierten Phenoläthern und beim Asaron konnte eine Eliminierung von Methoxyl durch Natrium nicht beobachtet werden; beim Methylisoeugenol ließ sich in geringer Menge eine Methyl-Abspaltung unter Bildung eines Phenols nachweisen. Beim Pyrogalloltrimethyläther gelang es uns aber, in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium eine Methoxylgruppe glatt abzuspalten und Resorcin-dimethyläther zu bilden.

In eine alkoholische Lösung von 29 g Pyrogalloltrimethyläther (Schmp. 47°) wurde bei Wasserbadwärme metallisches Natrium nach und nach eingetragen. Beim Zersetzen mit Wasser schieden sich 22 g eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles ab, welches innerhalb 208—216° vollständig überging und sich als nahezu reiner Resorcin-dimethyläther erwies.

0.1375 g Sbst.: 0.4549 g AgJ. — 0.1094 g Sbst.: 0.3629 g AgJ. — 0.1001 g Sbst.: 0.2522 g CO_2, 0.0658 g H_2O.

$C_6H_4(OCH_3)_2$.	Ber.	OCH_3	44.9,	C 69.5,	H 7.2.
$C_6H_3(OCH_3)_3$.	»	»	55.4,	» 64.3,	» 7.15.
	Gef.	»	43.67, 43.8,	» 68.75,	» 7.35.

[1]) B. **41**, 2753 [1908]; Arbeiten aus dem Pharmaz. Institut der Universität Berlin, Bd. VI.

Aus den Analysenwerten geht mit genügender Sicherheit hervor, daß eine Methoxylgruppe aus dem Pyrogalloltrimethyläther eliminiert wurde. Daß der Dimethyläther des Resorcins und nicht der des isomeren Brenzcatechins (Veratrol) vorliegt, bewies außer seinen physikalischen Eigenschaften:

1. die charakteristische Farbstoffbildung der sehr stark verdünnten Eisessiglösung mit Salpetersäure: starke dunkelgrüne Färbung, die Veratrol nicht gibt;

2. die Weinsäurereaktion der Resorcinderivate: kirschrote Lösung beim Erhitzen mit Weinsäure und Schwefelsäure. Veratrol gibt diese Reaktion nur unter gleichzeitiger Verkohlung.

Aus dem Ergebnis des vorstehend besprochenen Versuchs läßt sich folgern, daß

1. die Häufung der Methoxylgruppen an benachbarten Stellen im Pyrogalloltrimethyläther vermutlich die Ursache ist, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung die mittelständige Methoxylgruppe sich als sehr labil erweist und leicht eliminiert werden kann;

2. die Methoxyl-Eliminierung im Pyrogalloltrimethyläther nicht an das Vorhandensein anderer, *para*-ständiger Substituenten gebunden ist.

---

279. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson: Zur Kenntnis der Brucin-Salpetersäure-Reaktion und über die Darstellung eines neuen Alkaloids, des Bis-apomethyl-brucins. (Über Strychnosalkaloide. XI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Die für den Nachweis von Salpetersäure früher viel verwendete Farbreaktion mit Brucin, die auf der Bildung einer anfangs rosenroten, später intensiv gelbroten Lösung beruht, wird auch von fast allen bekannten Derivaten und Abbauprodukten des Brucins gegeben. Ihre Aufklärung gelang zuerst bei solchen, in denen der basische Charakter des Alkaloids aufgehoben ist. Die Brucinsulfosäure I [1]), $C_{23}H_{26}O_7N_2S$, ließ mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt, einen leuchtendroten krystallinischen Körper ausfallen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_7N_2S + 3H_2O$. Er verhielt sich wie ein Chinon; denn durch

[1]) H. Leuchs und W. Geiger, B. **42**, 3068 [1909].

schweflige Säure wurde er glatt reduziert zu einem Hydrochinon, $C_{21}H_{22}O_7N_2S$. Die gleichen Reaktionen wurden beim Brucinolon[1]) durchgeführt: $C_{21}H_{22}O_5N_2 \rightarrow C_{19}H_{16}O_5N_2 \rightarrow C_{19}H_{18}O_5N_2$.

Die Umsetzung beruht also in einer Verwandlung der beiden Methoxylgruppen des Brucinkerns in die Chinongruppierung:

$$\begin{matrix} \diagdown C.OCH_3 \\ \| \\ \diagup C.OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[- C_2H_6]{} \begin{matrix} \diagdown C:O \\ | \\ \diagup C:O \end{matrix},$$

die je nach der noch unbekannten gegenseitigen Stellung zu einer *o*- oder *p*-Verbindung führen kann.

Die von Strecker beim Brucin nachgewiesene gleichzeitige Entstehung von Methylnitrit ließ schon J. Tafel eine Beteiligung dieser Gruppen an der Reaktion vermuten.

Hingegen trägt diesem Umstande nicht Rechnung die Untersuchung von A. Claus und R. Röhre[2]), die ein amorphes rotes Produkt isoliert und als Dinitrobrucin beschrieben haben, ferner diejenige von J. Buraczewski und M. Dziurzyński[3]), die bei der gleichen Reaktion ein Salz von der übrigens theoretisch kaum möglichen Zusammensetzung $C_{23}H_{26}NO_2N_2O_4.HNO_3$ erhalten haben wollen.

Eine Oxydation des Brucins zum Chinon in der angegebenen Weise wird seine basischen Eigenschaften nicht wesentlich verändern, so daß das Reaktionsprodukt als Salz in Lösung bleiben und eventuell weiteren Veränderungen unterliegen wird.

Bei unseren Versuchen mit Brucin selbst suchten wir nun zunächst festzustellen, wie weit die Reaktion noch in der ersten Phase stehen geblieben und ob schon in erheblichem Maße die Endstufe, die Bildung von Kakothelin erreicht wäre oder ob andere Zwischenprodukte sich gebildet hätten.

Zu diesem Zweck haben wir die bei 0° mit 5-*n*. Salpetersäure erhaltene rote Lösung sofort mit schwefliger Säure reduziert, um so zu dem Hydrochinon zu gelangen. Die Isolierung dieser Base, des Bisapomethyl-brucins, die sich vom Brucin durch Alkalilöslichkeit unterscheidet, gelang nach verschiedenen Schwierigkeiten, deren eine die war, daß das zuerst benutzte Sulfat keinen bestimmten Säuregehalt besitzt.

Erst die Verwendung des Chlorids und seine Krystallisation bei bestimmter Temperatur ermöglichte die glatte Gewinnung und Reinigung des Hydrochinons. Es zeigte sich, daß es in einer Ausbeute bis 80%

[1]) H. Leuchs und L. E. Weber, B. **42**, 3705 [1909].
[2]) B. **14**, 765 [1881]. [3]) C. **1909**, II, 2084.

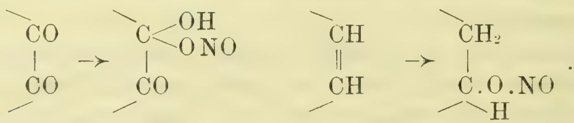
der Theorie erhalten werden kann. Demnach mußten mindestens $^4/_5$ an nicht nitriertem Chinon in der Lösung vorhanden sein, denn die Formel des Endproduktes entsprach völlig denen der analogen Produkte aus Brucinolon und Sulfosäure:

$$\underset{\text{Brucin}}{C_{23}H_{26}O_4N_2} \rightarrow \underset{\text{Chinon}}{C_{21}H_{20}O_4N_2} \rightarrow \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_{21}H_{22}O_4N_2}$$

Es war also hier im Gegensatz zur Sulfosäure keine erhebliche Nitrierung eingetreten und, wie aus dem Ausbleiben der Violettfärbung mit Schwefeldioxyd hervorging, jedenfalls keine Bildung von Kakothelin.

Die relative Beständigkeit des Hydrochinons gegen kalte Bicarbonatlösung, die zu seiner Abscheidung aus den Salzen verwendet wurde, ließ erwarten, daß auch das Chinon sich so aus seiner sauren Lösung würde isolieren lassen.

Beim Versetzen der roten Reaktionsflüssigkeit mit überschüssigem Kaliumbicarbonat fiel auch alsbald ein rotbrauner, nicht sicher krystallinischer Körper fast in berechneter Menge aus. Es zeigt sich jedoch, daß er nicht die erwartete Formel des Chinons besaß, sondern folgende: $C_{21}H_{20}O_4N_2 . HNO_2$. Da die Abscheidung aus stark alkalischer Lösung erfolgte, ist es möglich, daß nicht einfach ein Salz des Chinons vorliegt. Die Elemente der salpetrigen Säure sind vielleicht in anderer Weise addiert, etwa an die Chinongruppe oder an eine andere Doppelbindung:



Jedenfals aber müssen sie in einer Form gebunden sein, die eine leichte Abspaltbarkeit bedingt. Als wir nämlich die bei der Fällung erhaltene Suspension mit viel Chloroform ausschüttelten, ging der gesamte Niederschlag mit gelbroter Farbe in dieses und durch Versetzen mit heißem Ligroin konnten wir in guter Ausbeute einen einheitlichen schön krystallisierten Körper bekommen, der nun lufttrocken die Zusammensetzung des Chinons plus Wasser, $C_{21}H_{20}O_4N_2 . H_2O$, besaß.

Das Wassermolekül wurde durch intensives Trocknen nur zur Hälfte abgegeben. Es ist also möglich, daß es chemisch gebunden ist und vielleicht besteht eine genetische Beziehung zwischen dem Nitrit und dem Hydrat:

$$— \overset{|}{C}ONO \rightarrow — \overset{|}{C}OH.$$

Es ist auch daran zu erinnern, daß im Chinon aus Brucinsulfosäure das letzte Molekül Wasser nur teilweise ausgetrieben werden konnte.

Es scheint ferner, als ob das basische tertiäre Stickstoffatom des Brucins in irgend eine nähere Beziehung zur Chinongruppe getreten wäre. Denn während die ursprüngliche saure Lösung, woraus das Chinon gewonnen wurde, sich glatt reduzieren ließ, ging diese Reaktion mit Schwefeldioxyd oder anderen Reduktionsmitteln bei dem einmal isolierten freien Chinonhydrat nicht mehr oder wenigstens nicht so gut, daß uns bisher eine Darstellung des Hydrochinons aus der entfärbten Lösung möglich gewesen wäre.

Die Bereitung eines wasserfreien Chinons gelang durch Rückoxydation des Bisapomethyl-brucins: es hat sich dafür Chromsäure in schwefelsaurer Lösung als einziges geeignetes Mittel erwiesen. Wir erhielten einen chromhaltigen Niederschlag, der durch Lösen in verdünnter Salzsäure in ein krystallinisches, leuchtend rotes Pulver verwandelt wurde. Dieses hatte die ungewöhnliche Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_4N_2 . H_2CrO_4 . HCl$, die einem Chinon entspricht, das, obwohl es einbasisch ist, drei Äquivalente Säure bindet.

Aus diesem Salz konnte durch vorsichtige Behandlung mit Bicarbonatlösung und Ausschütteln mit Chloroform ein rotes krystallisiertes Chinon isoliert werden, das lufttrocken genau die Formel $C_{21}H_{20}O_4N_2$ hatte. Da auch hier eine glatte Reduktiou nicht gelang, wird auch im ersten Falle nicht der Wassergehalt die Ursache des Mißlingens gewesen sein.

Einen ähnlichen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit beobachteten wir auch bei der Nitrierung. Die ursprüngliche saure Chinonlösung wird leicht durch Erwärmen in eine solche von Kakothelin verwandelt:

$$C_{21}H_{20}O_4N_2 . HNO_3 \rightarrow C_{21}H_{21}O_7N_3 . HNO_3.$$

Bei dem Chinonhydrat erhielten wir nur mit konzentrierter Säure eine geringe Ausbeute, eine bessere allerdings bei Verwendung einer Chromsalzsäureverbindung. Es ist dies wohl zum Teil dem Fehlen von Methylnitrit in der Flüssigkeit zuzuschreiben, das offenbar für die Reaktion von Bedeutung ist, zum Teil mag die vermutete Veränderung des freien Chinons mitsprechen.

Bis-apomethyl-brucin.

20 g getrocknetes Brucin wurden übergossen mit 100 ccm eiskalter 5-*n*. Salpetersäure und der so erhaltene Brei des Nitrats wurde solange (etwa 1/2 Stde.) bei 0° digeriert, bis alles Salz sich gelöst hatte. Dann versetzte man die tiefrote Flüssigkeit mit 100 ccm bei 0°

gesättigter Schwefeldioxydlösung, wobei unter Gelbwerden der Mischung sich eine gelbliche harzige Masse abschied, die beim Verreiben schnell krystallinisch erstarrte. Sie wurde nach zweistündigem Stehen bei 0° abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Sie enthielt die neue Base an die verschiedenen vorhandenen Säuren gebunden. Zu ihrer Isolierung löste man fast völlig unter gelindem Erwärmen in 300 ccm Wasser und versetzte nach dem Erkalten mit 10 g Kaliumbicarbonat in 50 g Wasser. Die Hauptmenge der Base schied sich im Laufe mehrerer Stunden krystallinisch ab, ein nicht unbeträchtlicher Rest besonders beim Absaugen, bisweilen auch erst sehr langsam in einigen Tagen. Die Ausbeute an mit Aceton trocken gewaschenem Produkt betrug bis 15 g oder 80% der Theorie.

Die rohe Base war im Gegensatz zum Brucin in Alkali völlig löslich; sie hatte eine schwach gelbliche Farbe, die jedoch bei längerem Stehen an der Luft in eine rote überging. Noch leichter verändert sich die Substanz in Lösung. Zu ihrer Reinigung empfiehlt es es sich deshalb, die beständigeren Salze mit Säuren zu verwerten, von denen sich das Hydrochlorid gut dazu eignet.

Hydrochlorid.

Das rohe Alkaloid wurde in der Kälte in 5 Volumteilen konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser krystallisierten kleine glänzende, massive Polyeder aus, die farblos oder schwach grünlich waren. Die Temperatur muß dabei auf 20—25° gehalten werden, weil sonst allmählich auch eine Abscheidung feiner Nadeln beginnt. Diese Modifikation ist besonders bei der Krystallisation in Eis aus nicht zu konzentrierter und saurer Lösung zu beobachten. Sie löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 15—20° wieder auf und an ihrer Stelle scheiden sich die massiven Krystalle ab.

Die, wie oben angegeben ist, gewonnenen wurden für die Analyse ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Ihre Menge betrug bis zu ¾ des Gewichts der rohen Base. Sie wurden an der Luft getrocknet und blieben dann bei 78° und 100° im Vakuum konstant.

$C_{21}H_{22}O_4N_2.HCl$ (402.5).

Ber. C 62.61, H 5.71, N 6.95, Cl 8.80.

Gef. » 62.29, 62.26, 62.41, » 6.18, 5.81, 5.72, » 6.83, » 8.97 (nach Carius).

Das Salz bleibt im Capillarrohr erhitzt bis gegen 300° unverändert. Es ist nicht löslich in Aceton, äußerst wenig in heißem absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in konzentierter, weniger leicht in Wasser (in etwa 20 Tln.).

Es färbt sich in diesem an der Luft schnell rötlich, während die saure Lösung eine schwach grünlich-gelbe Farbe behält.

Freie Base.

3 g des gereinigten Hydrochlorids wurden in kaltem Wasser gelöst, und auf Zusatz von Kaliumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion schied sich das Alkaloid ab. Die Menge der bald abfiltrierten, mit Wasser und Aceton gewaschenen, über Schwefelsäure getrockneten farblosen Substanz betrug 2.3 g. Sie war in absolutem Alkohol sehr schwer löslich; beim Aufkochen mit 600 ccm blieb ein beträchtlicher Teil ungelöst. Aus der davon abfiltrierten rot gefärbten Lösung schieden sich deshalb in der Kälte nur 0.6 g in sechsseitigen länglichen Prismen ab. Sie wurden an der Luft getrocknet.

0.1577 g Sbst.: 0.3879 g CO_2, 0.0959 g H_2O. — 0.6269 g Sbst: 0.0699 g Alkohol.

$C_{21}H_{22}O_4N_2 + C_2H_6O$ (412). Ber. C 67.00, H 6.80, C_2H_6O 11.17.
Gef. » 67.09, » 6.76, » 11.17.

Zur Austreibung des Krystallalkohols war tagelanges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd zuerst bei 78°, dann bei 108° und 135° erforderlich. Die getrocknete Substanz nimmt an der Luft sehr rasch etwa 2% Feuchtigkeit auf.

0.1596 g getr. Sbst.: 0.4006 g CO_2, 0.0875 g H_2O. — 0.1731 g getr. Sbst.: 11.4 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.
Gef. » 68.46, » 6.10, » 7.68.

Im Röhrchen erhitzt färbt sich die Base gegen 260° braun, zersetzt sich stärker bei 285°, ohne bis 305° geschmolzen zu sein. Sie ist auch in heißem Wasser schwer löslich, wobei ebenfalls und zwar noch schneller Rotfärbung erfolgt, und krystallisiert daraus in kleinen Prismen. Die wäßrige Lösung oder Suspension gibt mit wenig Ferrichlorid, auch mit gewöhnlichem Ferrosulfat eine bleibende tiefindigoblaue Farbreaktion, die auf Zusatz von Säure wieder verschwindet. Sie reagiert auf Lackmus deutlich basisch, auf Curcuma nur schwach. Sie reduziert sofort Silbernitratlösung. Mit verdünnter Salpetersäure gibt sie erst beim Erwärmen oder nach einigem Stehen die rote Brucinreaktion.

In neutralen organischen Mitteln ist das Alkaloid kaum löslich. Es löst sich in Lauge momentan schwach gelb, die Flüssigkeit wird durch Oxydation von oben her sofort gelb, braun, dann gelbrot. Mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung gibt es einen sehr schwer löslichen krystallinischen, rötlich gelben Niederschlag.

Sulfat der Base.

Die Isolierung der Base wurde bei den ersten Versuchen mit Hilfe dieses Salzes ausgeführt, indem das mit Dioxyd behandelte Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert wurde. Das bei 78° im Vakuum getrocknete Produkt gab folgende Zahlen:

$C_{21}H_{22}O_4N_2.H_2SO_4$ (464). Ber. C 54.31, H 5.18, N 6.04, H_2SO_4 21.12.
Gef. » 55.66, » 5.30, » 5.98, » 18.68.

Aus diesen Werten geht hervor, daß die Base teilweise auch in Form des neutralen Sulfats vorlag. Die Analyse einer Probe, die mit gereinigtem Alkaloid in folgender Weise hergestellt war, bestätigte diese Annahme.

5 g wurden unter gelindem Erwärmen in 55 ccm 5-*n.* Schwefelsäure gelöst und dann 55 ccm Alkohol zugefügt. Beim Abkühlen schieden sich lange verfilzte seidenglänzende Nadeln aus, die in der gleichen Weise umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden: Menge 2 g.

Sie verloren bei 78° im Vakuum über P_2O_5 10.24%.

Ber. C 54.31, H 5.18, N 6.04, H_2SO_4 21.12.
Gef. » 56.79, 56.88, » 5.35, 5.29, » 6.30, » 17.04, 17.05.

Zieht man von der angewendeten Menge Salz die gefundene Schwefelsäure ab, so ergibt sich für den Rest genau die Zusammensetzung der Base:

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366). Ber. C 68.85, H 6.01, N 7.65.
Gef. » 68.50, 68.59, » 6.09, 6.04, » 7.59.

Wegen des nicht konstanten Säuregehaltes und der voluminösen Beschaffenheit eignet sich das Sulfat nicht für die Reinigung der Base.

Isolierung des farbigen, roten Produktes der Brucin-Salpetersäure-Reaktion.

Die durch halbstündiges Digerieren bei 0° von 2 g Brucin mit 10 ccm 5-*n.* Salpetersäure erhaltene rote Flüssigkeit versetzte man mit einem Überschuß, mit etwa 20 ccm kalt gesättigter Kaliumbicarbonatlösung. Nach kurzem Stehen in Eis fiel ein rot bis rotbrauner pulvriger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 1.76 g. Das Produkt war in organischen Mitteln so gut wie unlöslich; in kaltem Wasser löste es sich mäßig schwer, in heißem leicht mit der gelbroten Farbe der ursprünglichen Lösung. Verdünnte Säuren nahmen es mit der gleichen Farbe leicht auf, auf Zusatz von Wasser fielen dunkelrote Niederschläge. Da die Substanz weder umkrystallisiert noch ein krystallisiertes Salz erhalten werden konnte, wurde das Rohprodukt direkt nach sorgfältigem Waschen mit kaltem Wasser und Aceton lufttrocken analysiert:

Gewichtsverlust bei 100° in vacuo über P_2O_5 16.51%.

Die getrocknete hygroskopische Substanz wurde verbrannt:

$C_{21}H_{20}O_4N_2.HNO_2$ (411). Ber. C 61.23, H 5.12, N 10.22.
Gef. » 61.46, 61.42, » 5.26, 5.33, » 10.23.

Bei einem zweiten Versuch mit 5 g Brucin wurde die entstandene rote Lösung mit 250 ccm eiskaltem Wasser verdünnt und dann wieder mit einem beträchtlichen Überschuß von Bicarbonat versetzt. Durch sofortiges Ausschütteln mit 250 ccm Chloroform konnte der gebildete rote Niederschlag meist völlig in dieses übergeführt werden; zuweilen entstand jedoch eine sehr unangenehme Emulsion, die größere Mengen Chloroform erforderte. Dieses nahm eine tiefgelbrote Farbe an. Es wurde über Sulfat getrocknet, das mit 50 ccm nachgewaschen wurde. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und mit dem doppelten Volumen (600 ccm) siedenden Ligroins versetzt. Es fiel dabei ein flockiger gelbbrauner Niederschlag, der sich jedoch bei weiterem Erhitzen sehr bald in gut ausgebildete nadelförmige Krystalle von dunkelroter Farbe verwandelte. Sie wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und an der Luft getrocknet. Menge 2.7 g. Durch Konzentrieren der Mutterlauge im Vakuum wurden noch 0.7 g etwas massiverer und verwachsener Krystalle erhalten. Ausbeute 3.4 g.

Die lufttrockne Substanz wurde analysiert:

0.2533 g Sbst.: 0.6165 g CO_2, 0.1287 g H_2O. — 0.1797 g Sbst: 11.1 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.0035 g H_2O (78° i. V. über P_2O_5).

$C_{21}H_{20}O_4N_2.H_2O$ (382). Ber. C 65.92, H 5.81, N 7.33, H_2O 4.58.
Gef. » 66.38, » 5.68, » 7.15, » 2.24.

Das Wasser konnte auch bei 135° nicht weiter ausgetrieben werden, ebenso wie bei dem früher beschriebenen Chinon aus Brucinsulfonsäure. Eine Analyse der getrockneten Substanz, umgerechnet auf die ursprüngliche Menge, gab ebenfalls: C 66.41, H 5.96.

Da die Hälfte des Wassers bei 78° abgegeben wird, ist es nicht sehr auffallend, daß ein aus Chloroform mit kochendem Ligroin, also bei einer höheren Temperatur in Nadeln gefälltes umkrystallisiertes Präparat auf folgende Formel stimmende Zahlen gab:

$C_{21}H_{20}O_4N_2.\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 67.56, H 5.63.
Gef. » 67.53, » 5.80,

wobei es allerdings noch gegen 1 % abspaltbares Wasser enthielt.

Wir hatten das Chinon zuerst in etwas anderer Weise abgeschieden, indem wir die verdünnte Chloroformlösung in der Kälte mit Ligroin bis zur Trübung versetzten und filtrierten, worauf sich sofort an den Wänden eigentümlich verzweigte Aggregate massiver, dunkelroter Nadeln und Prismen absetzten: Menge 15 %. An der Luft getrocknet gaben sie genau dieselben Werte wie das erste Präparat.

Gef. C 66.16, 66.38, H 5.66, 6.12, N 7.16, H_2O 2.10.

Sie unterschieden sich abgesehen von der Krystallausbildung nur durch ihre geringere Löslichkeit in Chloroform von ihm. Dieses selbst ist darin leicht löslich, krystallisiert aber nur bei völligem Eindunsten; es ist sehr schwer löslich in heißem Aceton und kaltem Wasser; mehr in warmem; leicht wird es von verdünnten Säuren mit gelbroter Farbe aufgenommen; doch konnten krystallisierte Salze nicht erhalten werden. Es bläut nicht Guajakharzlösung[1]). Mit Chromsäure (0.4 Tle.) und Salzsäure (15 Vt.) entsteht eine Verbindung, aus der mit Hilfe von Soda und Chloroform das Chinonhydrat regeneriert werden kann. (Gef. C 65.68, H 6.20.)

Zum Zweck der Reduktion des Chinons ließen wir Schwefeldioxyd auf die salpetersaure Lösung oder wäßrige Suspension einwirken. Die unter Entfärbung der Lösung sich bildenden gelblichen Niederschläge konnten jedoch nicht in das krystallisierte Hydrochlorid übergeführt werden. Ebenso bewirkten Zinn und Zink mit Salzsäure Entfärbung, ohne reine Produkte zu liefern.

Die Überführung des Chinonhydrats in Kakothelin ging mit verdünnter Salpetersäure kaum von statten. Erst bei gelindem Erwärmen mit 6 Tln. konzentrierter Säure trat Farbänderung ein und nach dem Verdünnen mit Wasser erfolgte eine krystallinische Abscheidung. Sie wurde aus verdünnter Säure umkrystallisiert. Man erhielt so etwa 10 % in Form kleiner Tafeln von orangegelber Farbe, die auch nach dem Wassergehalt der lufttrocknen Substanz reines Kakothelin waren:

$C_{21}H_{21}O_7N_3.HNO_3 + H_2O$. Ber. H_2O 3.55. Gef. H_2O 3.53 (bei 78° i. V.).

Besser gelang die Überführung in Kakothelin mit der oben erwähnten Chromsäure-Salzsäureverbindung. 1 g wurde mit 10 ccm 5-*n*. Säure gelinde erwärmt, bis die Farbe gelbbraun wurde, und gelbe Krystalle sich abschieden. Durch Zusatz von 20 ccm Wasser und Kühlen in Eis vermehrte man die Krystallisation. Durch Umlösen aus verdünnter Säure erhielt man orangefarbene, schön ausgebildete massive Prismen. Ausbeute 0.36 g. Trotz der etwas anderen Krystallform lag auch hier Kakothelin vor, jedenfalls solches von größerer Reinheit.

$C_{21}H_{21}O_7N_3.HNO_3 + H_2O$. Ber. C 49.61, H 4.72, H_2O 3.55.
Gef. » 49.50, » 4.97, » 3.45.

Oxydation des Bisapomethyl-brucins zum Chinon.

Eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Alkaloid in 15 ccm 5-*n*. Schwefelsäure wurde bei 0° versetzt mit 0.66 g Chromsäure in

[1]) Auf diese von ihm entdeckte Chinon-Reaktion hat uns Hr. Ed. Schär, Straßburg, in freundlicher Weise aufmerksam gemacht.

5 ccm Wasser. Es schied sich sofort ein dunkelrotes, körniges Pulver aus, das nach 20 Minuten abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über Vitriolöl getrocknet wurde. Es enthielt kaum Schwefelsäure. Menge 1.1 g. Es wurde fein gepulvert und übergossen mit 5 ccm kalter 5-*n*. Salzsäure, wobei es sofort in Lösung ging, um alsbald wieder in Form eines leuchtend roten krystallinischen Pulvers auszufallen. Dieses wurde nach kurzem Stehen in Eis abgesaugt, mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen. Ausbeute 0.75—1 g.

Das Produkt war schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, ziemlich leicht in verdünnten Säuren, kaum löslich in organischen Mitteln. Es war frei von Schwefelsäure, enthielt aber Salzsäure und Chromsäure.

Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 100° über Pentoxyd 2.53% an Gewicht unter anscheinender Zersetzung; die gefundenen Werte beziehen sich auf das nicht erhitzte Präparat:

$C_{21}H_{20}O_4N_2.H_2CrO_4.HCl$ (518.5).

Ber. C 48.60, H 4.44, N 5.40, Cr 10.03, Cl 6.83.

Gef. » 48.90, » 4.59, » 5.39, » 10.12 (durch Glühen), » 6.60 (mit Kalk).

Zur Isolierung des freien Chinons wurde 1 g des Salzes mit 6 g Natriumbicarbonat gemischt und nach Zufügung von 30 ccm Wasser sofort mit 100 ccm Chloroform extrahiert. Dieses färbte sich rot, es wurde über Sulfat getrocknet und dann mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. In der nach einigen Minuten klar filtrierten Flüssigkeit begann alsbald die Abscheidung roter, langer in Bündeln zusammengewachsener Nadeln. Die Ausbeute an mit Ligroin nachgewaschener und lufttrockner Substanz war 0.2 g oder 35% der Theorie. Es wurden noch einige Male je 1 g Salz in genau der gleichen Weise verarbeitet, da bei geringen Änderungen der Erfolg bisweilen völlig ausblieb.

Im Vakuum über Pentoxyd bei 100° verlor das Chinon nur 0.35% an Gewicht.

0.1416 g Sbst.: 0.3580 g CO_2, 0.0741 g H_2O. — 0.1675 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ (364). Ber. C 69.23, H 5.50, N 7.7.

Gef. » 68.95, » 5.82, » 7.58.

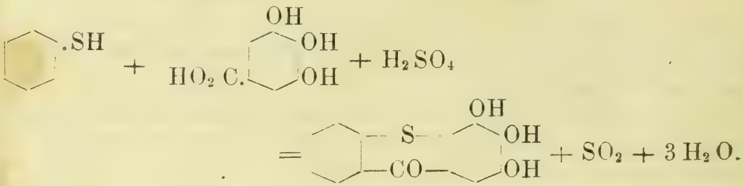
Das Chinon zeigt gegen Lösungsmittel ungefähr das gleiche Verhalten wie das Hydrat; und ebenso verlief die Reduktion in ähnlicher Weise wie bei diesem.

280. Fritz Ullmann und Masuo Sone: Über eine neue Synthese von Trioxy-thioxanthonen.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1911.)

Wir haben beobachtet, daß sich aromatische Thiophenole mit Gallussäure unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure zu Trioxy-thioxanthonen kondensieren lassen.



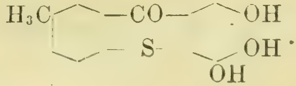
Diese glatte Bildungsweise von Thioxanthonen ist auffallend, denn aus den schönen Arbeiten von K. Fries und W. Folk[1]) geht hervor, daß aus Thiophenolen und Schwefelsäure Thianthrene entstehen, während andererseits die Gallussäure außerordentlich leicht durch Abspaltung von Wasser in Hexaoxyanthrachinon verwandelt wird.

Das unter Verwendung von Thiophenol hergestellte Produkt erwies sich als identisch mit dem Trioxy-thioxanthon, das nach der eleganten Methode von E. G. Davis und S. Smiles[2]) aus Pyrogallol und Thiosalicylsäure entsteht.

Die Trioxythioxanthone sind Beizenfarbstoffe; chromierte Wolle wird in olivengelben, Baumwolle, die mit Tonerde resp. Zinnbeize bedruckt ist, in gelben Tönen angefärbt.

Experimenteller Teil.

2.3.4-Trioxy-7-methyl-thioxanthon,



Ein Gemisch von 7.2 g Gallussäure und 4 g *p*-Thiokresol wurden in einem mit Rührer und Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei Lösung eintrat. Die Masse färbte sich alsbald orange, es entwickelte sich schweflige Säure, und beim langsamen Erwärmen im Wasserbad auf 60° wurde die Farbe der Lösung rotbraun. Nach Ablauf von einer Stunde schieden sich rote Nadeln (Sulfat) aus, welche die Masse brei-

[1]) B. **42**, 1170 [1909].   [2]) Soc. **97**, 1290 [1910].

artig erfüllten, so daß der Rührer nach weiteren 45 Minuten stehen blieb. Der Thiokresolgeruch war nach Ablauf dieser Zeit völlig verschwunden; die Krystalle wurden über Glaswolle abgesaugt und mit etwas konzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen die Nadeln zu einem gelben Pulver, das filtriert und neutral gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 7 g; das Rohprodukt ist sehr rein. Für die Analyse wurde ein Teil aus Alkohol umgelöst.

0.1374 g Sbst.: 0.3097 g CO_2, 0.0461 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4S$. Ber. C 61.28, H 3.67.

Gef. » 61.47, » 3.75.

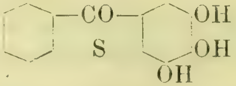
Das Trioxy-methyl-thioxanthon bildet gelbe, federartig gruppierte Nadeln, die sich oberhalb 240° dunkel färben. Es löst sich in verdünnter Lauge mit rotbrauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Es ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, gut in Aceton und Alkohol. Fügt man zur gelben, schwach grün fluorescierenden alkoholischen Lösung Ferrichlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit braun unter Ausscheidung eines gleichgefärbten Niederschlages.

Der Trimethyläther wurde durch Alkylierung der vorstehenden Substanz mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge hergestellt. Er bildet nach dem Umlösen aus Ligroin schwach gelbe Nadeln, die bei 135° schmelzen, gut in Alkohol und in Benzol mit schwach gelber Farbe und schöner blaugrüner Fluorescenz löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure wird orange gefärbt und fluoresciert grün.

0.1369 g Sbst.: 0.3240 g CO_2, 0.068 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4S$. Ber. C 64.51, H 5.06.

Gef. » 64.55, » 5.46.

2.3.4-Trioxy-thioxanthon, .

Diese Verbindung wurde unter Verwendung von Thiophenol hergestellt, jedoch verläuft die Reaktion nicht so glatt als bei dem Thiokresol, weil das Thiophenol sehr leicht durch die Schwefelsäure sulfiert und der Reaktion entzogen wird. Man rührt deshalb die Masse zuerst 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und steigert dann innerhalb weiterer 7 Stunden die Temperatur allmählich auf 30°. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich dann das Kondensationsprodukt in orange-roten Nadeln (Sulfat) ausgeschieden, die nach dem Filtrieren mit Wasser zersetzt wurden. 4 g Thiophenol und 7 g Gallussäure gaben 3.4 g Trioxythioxanthon, das für die Analyse wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1732 g Sbst.: 0.3791 g CO_2, 0.0493 g H_2O.

$C_{13}H_8O_4S$. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 60.00, » 3.20.

Bedeutend besser eignet sich zur Gewinnung dieser Substanz das Verfahren von E. G. Davis und S. Smiles.

Ein Gemisch von 8 g Thiosalicylsäure und 8 g Pyrogallol wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter Rühren gelinde erwärmt, wobei die Temperatur innerhalb 6 Stunden langsam auf 60° gesteigert wurde. Die anfangs gelbe Lösung wurde orange und erstarrte schließlich zu einem Krystallbrei, aus dem nach dem Filtrieren und Zersetzen mit Wasser 12 g Trioxythioxanthon gewonnen wurden.

0.1722 g Sbst.: 0.3777 g CO_2, 0.0511 g H_2O.

$C_{13}H_8O_4S$. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 59.82, » 3.32.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte erwiesen sich als identisch. Sie zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 260° ab und bilden schwach gelbe Nadeln, welche dieselben Eigenschaften besitzen wie das Trioxy-methyl-thioxanthon.

Die aus beiden Produkten gewonnenen Trimethyläther dagegen schmelzen bei 153—154°, und das Gemisch beider Substanzen zeigt den gleichen Schmelzpunkt. Der Trimethyläther bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, die unlöslich in Wasser sind, sehr schwer von Ligroin und gut von Alkohol und Benzol in der Wärme mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz gelöst werden.

0.1637 g Sbst.: 0.3807 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4S$. Ber. C 63.53, H 4.67.

Gef. » 63.42, » 4.96.

---

281. Julius Tafel und Wilhelm Schepss: Über die elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1911.)

Die elektrolytische Reduktion von aromatischen Aldehyden ist zuerst von Kaufmann[1]) untersucht und später von Law[2]) ausführlich bearbeitet worden. Letzterer hat gefunden, daß in alkalischer Lösung an Nickel und Platin in der Hauptsache Hydrobenzoine, in

---

[1]) Z. El. Ch. 2, 365 [1895]; 4, 461 [1898].

[2]) Soc. 89, 1512, 1520 [1906]; 91, 748 [1907]. Anmerkung bei der Korrektur: Eine kürzlich erfolgte 4. Publikation Laws über den Gegenstand, Soc. 99, 1113 [1911], ist uns jetzt erst bekannt geworden. Wir werden später auf sie eingehen.

saurer Lösung an Kupfer dagegen in der Hauptsache Alkohole und Stilbene entstehen und ein kleiner Teil, im Maximum 6%, der Aldehydgruppe zur Methylgruppe reduziert wird [1]).

Die Befunde von Tafel am Methylisoamyl-keton [2]) mit Kathoden aus Cadmium ließen erwarten, daß auch bei den Aldehyden sich an diesem Metall eine weit vollständigere Reduktion der Aldehydgruppe erzielen lassen werde, wie an anderen Kathoden. Wir haben daher die Untersuchung der elektrolytischen Reduktion der Aldehyde in saurer Lösung wieder aufgenommen und berichten im Folgenden über die Versuche [3]) mit Cadmium-Kathoden und Anisaldehyd (I), den wir an Stelle des besonders schwer vollständig zu reduzierenden Benzaldehyds wegen seiner leichten Zugänglichkeit zur Untersuchung des Einflusses der Strombedingungen, der Temperatur und des Kathodenmaterials auf den Verlauf der Reduktion, insbesondere auf die Ausbeute an *para*-Methyl-anisol (III) benutzt haben. Die Versuche mit Anisaldehyd an anderen Kathoden, sowie mit anderen Aldehyden sind noch nicht völlig abgeschlossen und sollen später beschrieben werden.

$$\text{I. } C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\OCH_3\end{matrix}. \quad \text{II. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\OCH_3\end{matrix}. \quad \text{III. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\OCH_3\end{matrix}.$$

$$\text{IV. } C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH) & - & CH(OH)\\OCH_3 & & CH_3O-C_6H_4\end{matrix}. \quad \text{V. } C_6H_4<\begin{matrix}CH & = & CH\\OCH_3 & & CH_3O\end{matrix}>C_6H_4$$

$$\text{VI. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 & — & CH_2\\OCH_3 & & CH_3O-C_6H_4\end{matrix}.$$

Tatsächlich findet die vollständige Reduktion der Aldehydgruppe an Cadmium in ungleich höherem Maße statt als an allen anderen von uns untersuchten Kathoden, so daß wir unter den von Law angewandten Strom- und Temperaturverhältnissen bis zu 37% der theoretisch möglichen Menge von Methylanisol (III) erhielten. (Law: 1 g aus 20 g Aldehyd.) Die Ausbeute konnte noch weiter gesteigert werden durch Erhöhung der Stromdichte und Stromkonzentration,

---

[1]) Law behauptet allerdings, aus Benzaldehyd Benzol, aus Paratolylaldehyd Toluol, aus Anisaldehyd Anisol erhalten zu haben, während er wieder bei *o*- und *m*-Tolylaldehyd und anderen die zu erwartenden Kohlenwasserstoffe isolierte. Wenn nicht für das Toluol der richtige Siedepunkt angegeben wäre, würden wir das Ganze für ein Schreibversehen halten. Daß tatsächlich die Aldehydgruppe bei den Reduktionen abgespalten wird, halten wir für sehr unwahrscheinlich und ist von uns niemals beobachtet worden.

[2]) B. **42**, 3146 [1909].

[3]) Die Arbeit wurde gemeinsam von uns begonnen und nach meinem Weggang von Würzburg von Hrn. Schepss im steten Einvernehmen mit mir, aber experimentell selbständig ausgeführt. Tafel.

wobei aber ein zu hohes Ansteigen der Temperatur vermieden werden muß. Wir kamen so auf 60% Ausbeute.

Die Anisalkohol-Bildung (II) ist, im Gegensatz zu Laws Befunden an Kupfer (74% Alkohol) an Cadmium stets gering.

Neben Methylanisol und Anisalkohol entsteht bei den Reduktionen etwas Harz und endlich ein Gemenge fester hochsiedender Substanzen, welches die beiden isomeren Hydro-anisoine (IV), Dimethoxy-stilben (V) und wahrscheinlich auch Dimethoxy-dibenzyl (VI)[1]) enthält.

Mit der Trennung dieser Körper haben wir uns nicht beschäftigt. Die Gesamtmenge der bimolekularen Produkte hängt in hohem Maße von der Temperatur ab und wächst mit steigender Temperatur sehr stark (bis zu 40% des Gewichts des angewandten Aldehyds). Dagegen erwies sie sich bei 35° von der Stromdichte in ziemlich weiten Grenzen unabhängig (Law erhielt an Kupfer von dem Gemenge 10—15%).

Die Harzbildung war bei fast allen unseren Versuchen sehr unbedeutend (0.5—7%) und nimmt nur bei Verwendung von sehr starker oder zu schwacher Säure größere Dimensionen an.

Experimentelles.

Apparat und Reduktionsverfahren.

Die Versuche wurden zum Teil im kleinen geschlossenen Apparat ausgeführt, wie ihn Tafel früher beschrieben hat[2]), unter Verwendung einer walzenförmigen Cadmium-Kathode von 16 mm Durchmesser. Versuche in größerem Maßstab wurden in einem Apparat gemacht, der in den Dimensionen dem von Tafel und Jürgens für die Reduktion der Acetessigester[3]) benutzten glich, bei dem aber der Korkverschluß der Kathodenzelle vermieden war, dadurch, daß an der Cadmium-Kathode ein über die Porzellanzelle greifender Cadmium-Deckel mit Bohrungen für Thermometer usw. angeschraubt war, in welchen der l. c. beschriebene Glaszylinder eingekittet wurde. Die Zelle wurde oben mit feuchten Leinwandstreifen umwickelt und in den Glaszylinder eingedreht, bis sie an den Deckel anstieß.

Als Anodenflüssigkeit diente in allen Fällen 30-prozentige Schwefelsäure. Die Kathodenflüssigkeit bestand bei den kleinen Versuchen aus 2 g Anisaldehyd und 6 g 30-prozentiger Schwefelsäure, mit 96-prozentigem Alkohol auf 20 ccm gebracht. Die größeren Versuche wurden mit 20 g Aldehyd, 60 ccm Wasser und wechselnden

[1]) Law gibt wohl die Entstehung von Dibenzylderivaten in seinem allgemeinen Reduktionsschema an, hat aber ein solches in keinem Fall nachgewiesen.

[2]) B. **33**, 2216 [1900]. [3]) B. **42**, 2548 [1909].

Mengen konzentrierter Schwefelsäure, mit Alkohol auf 180 ccm gebracht, ausgeführt. Bei ihnen wurde je nach der gewünschten Versuchstemperatur in den Hohlraum der Kathode Dampf eingeblasen, oder aber mit Luftkühlung gearbeitet oder Kathode und Anode mit Leitungswasser oder Eiswasser gekühlt. Bei Versuchen, welche besonders kräftige Kühlung verlangten, wurde der Bleibecher, welcher bei den Versuchen von Tafel und Honseman[1]) als Kathode verwendet worden war, als Anode gebraucht und zur Kühlung das dort benutzte, in der Dissertation Honseman (Würzburg 1906) näher beschriebene Kühlsystem in Anwendung gebracht, in welchem durch Kältemischung gekühlter Alkohol zirkulierte.

Nach dem Versuch war die Kathode stellenweise mit einem schwarzen, leicht abwischbaren Beschlag überzogen, der, mit einem Kartenblatt oberflächlich abgeschabt, sich als cadmiumhaltig erwies. Außerdem hatten sich meist kleine Mengen einer krystallinischen organischen Substanz an der Kathode niedergeschlagen. Die Kathodenflüssigkeit war stets milchig getrübt und von etwas Öl überlagert. Ferner enthielt sie stets etwas Cadmiumsulfat.

Aufarbeitung des Reduktionsprodukts.

Zur Aufarbeitung wurde die Kathodenflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von einer geringen Menge (ca. 0.2 g) ausgefallener Krystalle abfiltriert und das Filtrat fünfmal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Äthylalkohols mit gesättigter Chlorcalciumlösung geschüttelt und dann mit festem Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand bei 14 mm Druck fraktioniert. Dabei geht das Methyl-anisol fast ganz bei 66—70° über, dann steigt das Thermometer über 100°, bleibt bei etwa 120° wieder einige Zeit stehen (Anisalkohol) und steigt dann wieder rasch bis ca. 200°. Von da ab geht das bimolekulare Gemenge als eine im Kühler erstarrende gelbliche Masse über. Sobald das Destillat dunkler wurde, haben wir die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wurde als Harz in Rechnung gezogen.

Die erwähnten durch Wasser gefällten Krystalle addierten kein Brom und lieferten bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Hydroanisoin vom Schmp. 168—169°. Gef. C 70.10, H 6.65 statt 70.07 und 6.57.

Die erste Fraktion, das *p*-Methyl-anisol enthaltend, wurde bei gewöhnlichem Druck rektifiziert, der Verlust war dabei minimal. $Sdp._{749}$ 175.5—176.5°. $Sdp._{744}$ 175.8—176.4° (Faden i. D.)[2]).

0.2728 g Sbst.: 0.7878 g CO_2, 0.2023 g H_2O.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.69, H 8.20.

Gef. » 78.76, » 8.30.

---

[1]) B. 40, 3743 [1907].

[2]) Perkin, Soc. 69, 1240 gibt als korrigierten Sdp. 176.5° an.

Die zweite Fraktion kann neben Anisalkohol unveränderten Aldehyd enthalten. Wir haben in der Regel auf eine Trennung verzichtet und uns nur in jedem Fall durch die Reaktion mit Natriumbisulfit überzeugt, ob das Produkt Aldehyd enthielt.

Aus der dritten Fraktion haben wir durch wiederholte Krystallisation aus heißem Alkohol und dann aus Benzol oder Xylol Dimethoxy-stilben vom Schmp. (in Übereinstimmung mit Law) 214° isoliert. Gef. C 79.74, H 6.64 statt 80.00 und 6.67.

Versuche im geschlossenen Apparat.

Versuche mit Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Messung des aus dem Kathodenraum entweichenden Wasserstoffs nach der Tafelschen Methode wurden an Cadmium nur wenige ausgeführt, um einen Überblick über die Gesamtwasserstoffaufnahme und die Versuchsdauer zu gewinnen.

Zwei Versuche mit 2 g Substanz, 2.4 Ampere und 30—34° ergaben in guter Übereinstimmung einen anfänglichen Maximalnutzeffekt von ca. 95 %, der sich zuerst ziemlich regelmäßig verminderte, nach einer Stunde noch 10—13 % betrug, und von da ab sehr langsam abfiel, so daß erst nach 2 Stunden die Reduktion als praktisch vollendet angesehen werden konnte. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Wasserstoffs betrug auf 10 g berechnet, bei den beiden Versuchen 2590 und 2640 ccm, während sich für 3 Atome Wasserstoff auf ein Molekül Aldehyd 2463 ccm berechnen.

Um zu eruieren, ob eine Temperaturerhöhung den Wasserstoffverbrauch wesentlich ändert, haben wir einen analogen Versuch bei 50—55° gemacht, ohne daß sich das Resultat wesentlich änderte.

Endlich haben wir einen Versuch an Cadmium mit 2 g Substanz, 10 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol, 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure, 1 Ampere, 14° und einer Stromdichte von 5 Ampere pro 100 qcm Kathodenfläche durchgeführt, was den von Law an Kupfer angewandten Bedingungen bis auf die wesentlich größere, etwa $2^1/_2$-fache Stromkonzentration in unserem Versuch, entspricht. Die Stromausbeute begann wieder mit etwa 95 %, fiel aber dann sehr viel langsamer (nach 3 Stunden 7 %). Der Gesamtwasserstoffverbrauch betrug für 10 g 2230 ccm.

Versuche im großen Apparat.

Temperaturoptimum für die Methylanisol-Bildung.

Die Versuche wurden mit einer Stromdichte von 5 Ampere pro 100 qcm und einer Stromkonzentration von 40 Ampere pro Liter, also mit nicht sehr großer Stromenergie, welche analog den Versuchen von Law bemessen war, 7—8 Stunden lang durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind unter T die Temperaturen der Kathodenflüssigkeit, unter »CH_3« die Ausbeute an Methylanisol in Prozenten der theoretisch möglichen Ausbeute, unter »CH_2OH« das Gewicht des

Alkohols (Destillat 120°) in Prozenten der verwendeten Aldehydmenge, unter G das Gewicht des Gemenges von Hydroanisoinen und Dimethoxystilben und unter »Harz« die Menge des Destillationsrückstandes in dem gleichen Maße angegeben.

Tabelle I.

T	CH_3	CH_2OH	G	Harz
14°	37	11 [1]	11	6
25°	44	10 [1]	14	6
35°	39	8	14	3
45°	33	7	33	6
55—60°	21	2	39	4
60-65°	15	2	41	4

Optimum der Stromstärke.

Hier wurde die Temperatur des Kathodenraums zwischen 35—45° gehalten und die Stromdichte variiert. Da stets in analog gebauten Apparaten gearbeitet wurde, so wurde damit auch die Stromkonzentration geändert und es muß zunächst dahingestellt bleiben, wie viel von dem gefundenen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion auf die Änderung der letzteren, wie viel auf die der Stromdichte zurückzuführen ist. In der Tabelle II bedeutet J die Stromdichte pro 100 qcm, C die Stromkonzentration pro Liter, t die Versuchsdauer in Stunden; die übrigen Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie oben.

Tabelle II.

J	C	t	CH_3	CH_2OH	G	Harz
5	39	7	39	8	14	3
19	138	2½	41	16	5	7
36	266	1⅓	51	9	9	1
46	334	1⅓	55	9	11	0.5

In der Tabelle fällt auf, daß die Summe von Alkohol und bimolekularem Gemenge sich ziemlich gleich bleibt.

Bei den bisher geschilderten Versuchen war die Säuremenge immer die gleiche, nämlich ungefähr 5 % der Kathodenflüssigkeit, wie sie Law angewendet hat. Da nun eine Erhöhung der Säurekonzentration

[1] Bei diesen Versuchen war trotz der achtstündigen Dauer die Reduktion noch nicht vollständig, sodaß dem Anisalkohol noch etwas unveränderter Aldehyd beigemischt war; dadurch müssen die unter CH_3 angegebenen Ausbeuten etwas zu niedrig erscheinen.

den Widerstand der Kathodenflüssigkeit herabzusetzen und dadurch die Einhaltung niederer Temperaturen bei höheren Stromdichten zu erleichtern versprach, so haben wir noch drei Versuche mit höherer Säurekonzentration ausgeführt, wobei dann die Stromdichte so hoch gewählt wurde, daß bei unserem besten Kühlsystem (siehe oben) die Temperatur nicht über 25° stieg. Die Kathodenflüssigkeit wurde bereitet durch Verdünnen von 20 g Aldehyd und 60 ccm Wasser mit Alkohol auf 180 ccm und Zugabe der unter »H_2SO_4« angegebenen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Im übrigen haben die einzelnen Rubriken die gleiche Bedeutung wie oben.

Tabelle III.

H_2SO_4	J	C	t	CH_3	CH_2OH	G	Harz
10	19—23 [1]	138—167	3	47	10 [2]	11	12
15	30	222	3	61	10	11	5.5
75	34—41 [1]	244—293	2	59	7	9	12

Aus dem Vergleich des 1. Versuchs dieser Tabelle mit dem 2. der Tabelle II erhellt, daß die durch das bessere Kühlsystem bei ungefähr gleicher Stromdichte ermöglichte niedere Temperatur die Ausbeute an *p*-Methylanisol noch um mindestens 6 % erhöht: die Tabelle III in sich zeigt, daß eine gelinde Vermehrung der Säurekonzentration infolge der Ermöglichung bei niederen Temperaturen mit hohen Stromdichten zu arbeiten, ebenfalls günstig für die Methylanisol-Ausbeute ist. Auch die Harzbildung kann auf diese Weise weiter zurückgedrängt werden.

Wir haben das Verfahren bereits mit Erfolg auf eine Reihe anderer aromatischer und fester Aldehyde angewendet und werden darüber berichten, sobald die Versuche zum Abschluß gelangt sind. Wir bitten die Herrn Fachgenossen, uns das Gebiet auf einige Zeit zu überlassen.

---

[1]) Bei diesen Versuchen war die Temperatur von 25° nur durch zeitweilige Mäßigung der Stromstärke einzuhalten.

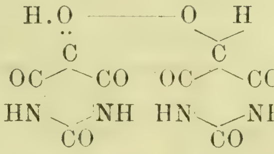
[2]) Siehe die Fußnote 1 S. 2153.

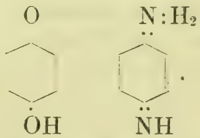
282. M. M. Richter: Die Konstitution des Alloxantins.

(Eingegangen am 7. Juli 1911).

Die Bildung des Alloxantins bei der Reduktion des Alloxans bezw. bei der Oxydation der Dialursäure erinnert an die Bildung des Chinhydrons aus *p*-Benzochinon bezw. Hydrochinon und macht es wahrscheinlich, daß die Konstitution des Alloxantins und die des Chinhydrons etwas gemeinsames haben. Schon O. Piloty und R. Finckh[1]) sowie M. Slimmer und J. Stieglitz[2]) haben diesem Gedanken Ausdruck gegeben und betrachten das Alloxantin daher als eine chinhydronartige Verbindung von Alloxan und Dialursäure. Für die von diesen Forschern in Vorschlag gebrachte acetalartige Formel ist dann später von R. Willstätter und J. Piccard[3]) eine auf Partialvalenzen gegründete Formel gegeben worden.

Die von mir[4]) vor kurzem gemachte Annahme, das Chinhydron als eine Oxoniumverbindung aufzufassen, nötigt nun auch, für das Alloxantin die Oxoniumform (I) in Erwägung zu ziehen und das Alloxantin also in einfacher Weise als dialursaures Alloxan aufzufassen.

I. 

II. 

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß die für die chinhydronartigen Verbindungen typischen Merkmale, wie chinoide Struktur, Farbe und leichte Dissoziierbarkeit beim Alloxantin fehlen. Die Beweisführung wird hierdurch wesentlich erschwert, und sie muß sich daher darauf beschränken, die beiden Systeme,

Benzochinon + Hydrochinon = Chinhydron



Alloxan + Dialursäure = Alloxantin,

auf die Vertauschbarkeit ihrer Komponenten zu prüfen. Stehen die beiden Systeme in einem gewissen Zusammenhang zu einander, so müßte es auch möglich sein, das Benzochinon mit der Dialursäure und das Alloxan mit dem Hydrochinon zu chinhydronartigen Ver-

---

[1]) A. **233**, 22 [1904]. [2]) Am. **31**, 661 [1904]. [3]) B. **41**, 1464 [1908]. [4]) B. **43**, 3603 [1910].

bindungen zusammenzuschließen. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Dialursäure schon gegen Luftsauerstoff macht aber die Existenz der Kombination Benzochinon + Dialursäure in wäßriger Lösung wenig wahrscheinlich, wie es auch das Experiment zeigte — es werden nur die Reduktions- bezw. Oxydationsprodukte Chinhydron und Alloxantin erhalten. Die zweite Kombination Alloxan + Hydrochinon ist, wie sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, schon von Böhringer & Söhne[1]) von der Form $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_6O_2$ erhalten worden. In diesem Patent sind ferner noch eine große Anzahl von Verbindungen des Alloxans mit Phenol, *m*- und *p*-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Guajacol, Pyrogallol, *α*-Naphthol usw. beschrieben und diesen Verbindungen ist eine acetalartige Formel zuerteilt worden.

Der auf diese Weise allerdings nur halb geführte Beweis läßt immerhin erkennen, daß das Alloxan wohl imstande ist, das Benzochinon unter Umständen zu vertreten, und daß die Annahme, die Kombination Alloxan + Hydrochinon als eine Oxoniumverbindung (IV) zu formulieren, nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Im Laufe der Untersuchung hat sich diese Annahme dann immer mehr verdichtet. Es zeigte sich, daß die Funktionen des Chinonsauerstoffs auch vom Alloxansauerstoff ausgeübt werden können, jedoch mit dem Unterschiede, daß dem Alloxansauerstoff eine wesentlich mildere Oxydationskraft zukommt.

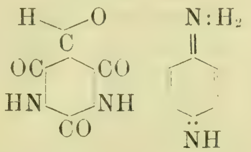
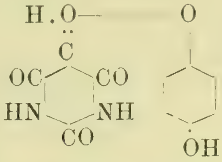
Erdmann[2]) hat durch Einwirkung von *p*-Benzochinon auf *p*-Phenylendiamin in wäßrig-alkoholischer Lösung eine chinhydronartige Molekularverbindung $C_6H_4O_2 + C_6H_8N_2$ erhalten, welcher zweifellos die Formel II zukommt.

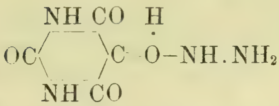
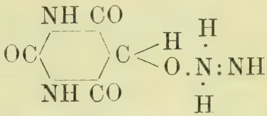
Das Alloxan liefert nun mit *p*-Phenylendiamin, sofern man nur mit konzentrierten Lösungen arbeitet, eine gleichartige Molekular-Verbindung $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_8N_2$. Die tiefdunkle Färbung dieser Verbindung ist so zu erklären, daß *p*-Phenylendiamin und Alloxan sich zu *p*-Phenylendiimin und Dialursäure umsetzen und dialursaures *p*-Phenylendiimin (III) entsteht. Es handelt sich hier aber um eine allgemeine Reaktion des Alloxans und zwar um einen Oxydationsvorgang, welcher auf *p*-Aminophenole und *p*-Diamine angewendet, stets dunkel gefärbte Verbindungen liefert, welche zur Klasse der Ursolfarbstoffe gehören. Qualitativ geprüft wurden hierauf *p*-Aminophenol, *p*-Methylaminophenol, 2.4-Diaminophenol und *p*-Toluylendiamin.

[1]) D. R.-P. 107720 [1900]. [2]) Z. Ang. 1895, 424.

Die oben erwähnte Eigenschaft des Alloxansauerstoffs, im Gegensatz zum Chinonsauerstoff milder zu wirken, konnte bei der Einwirkung von Alloxan auf Hydrazin beobachtet werden. Curtius und Thun[1]) gelang die Vereinigung von Benzochinon und Hydrazin nicht. Sie erhielten vielmehr nur das Reduktionsprodukt, das Hydrochinondiammonium $C_6H_6O_2 + N_2H_4$.

Wider Erwarten gelang es mir, die Molekularverbindung Alloxan + Hydrazin in methylalkoholischer Lösung als weißes, amorphes Pulver (V) zu bekommen.

III.  IV. 

V.  VI. 

Diese Oxoniumverbindung, das Alloxan-diammonium, ist gegen Feuchtigkeit recht empfindlich und lagert sich hierbei um in das dialursaure Diimin (dialursaures Hydrazen) (VI), welches sich unter Stickstoffentwicklung schnell zersetzt. Die Bemühungen, das Diimin in freiem Zustande zu isolieren, waren erfolglos. Die entsprechende unbeständige Phenylhydrazinverbindung ist schon von Skinner und Ruhemann[2]) hergestellt worden. Das Alloxan besitzt demnach ein, wenn auch geringeres Oxydationsvermögen, wie das *p*-Benzochinon.

p-Phenylendiimin-dialurat (III).

Bei der Darstellung dieser Verbindung tut man gut, einen Überschuß von Alloxan zu nehmen und mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

Lösungen von 4.28 g Alloxan ($C_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$) in 6 ccm Wasser und 1.08 g *p*-Phenylendiamin in 10 ccm Wasser werden bei 30° mit einander vermischt. Aus der sich violettblau färbenden Flüssigkeit scheidet sich sofort ein in Wasser fast unlöslicher blauschwarzer Niederschlag ab, welcher mit Wasser gewaschen, bei der Analyse die Zusammensetzung einer Molekularverbindung $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_8N_2 = C_{10}H_{10}O_4N_4$ ergibt.

$C_{10}H_{10}O_4N_4$. Ber. C 48.0, H 4.0, N 22.4.
Gef. » 47.7, » 4.2, » 21.9.

Die Verbindung zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser etwas mit blauer

[1]) J. pr. [2] **44**, 191. [2]) Soc. **53**, 557.

Farbe, in Alkohol mit rotvioletter Farbe, in Aceton und in Alkalien mit burgundroter Farbe löslich. Verdünnte Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe. Fließpapier mit verdünnten Lösungen von Alloxan und *p*-Phenylendiamin getränkt, färbt sich nach einigen Stunden dunkelviolett. Diese unter Mitwirkung von Luftsauerstoff vor sich gehende Färbung zeigt deutlich, daß diese Verbindung zur Klasse der Ursolfarbstoffe zu zählen ist.

Alloxan-diammonium (V).

2.14 g Alloxan ($C_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$) werden in 50 ccm absolutem Methylalkohol bei mäßiger Wärme gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Methylalkohol versetzt. Es fällt ein weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher schnell filtriert und mit Methylalkohol gewaschen, als eine Molekularverbindung von Alloxan + Hydrazin zu betrachten ist.

$$C_4H_2O_4N_2 + N_2H_4 = C_4H_6O_4N_4.$$

$C_4H_6O_4N_4$. Ber. C 27.6, H 3.4, N 32.2.
Gef. » 28.0, » 3.6, » 31.8.

Das Alloxan-diammonium scheidet sich, in größeren Mengen Methylalkohol gelöst, wieder amorph aus und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Bei Gegenwart größerer Mengen Feuchtigkeit erleidet die Verbindung, in Methylalkohol suspendiert, eine Umlagerung in dialursaures Diimin (VI), welches Salz bald in dialursaures Ammonium und freien Stickstoff zerfällt.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Juli 1911.

---

283. J. v. Braun und W. Sobecki: Darstellung und Aufspaltung des Dihydro-indols.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Vor mehreren Jahren konnte der eine von uns im Anschluß an eine Untersuchung des Tetrahydrochinolins zeigen, daß auch das isomere 2-Methyl-dihydroindol, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}{>}CH.CH_3$, in Form seiner Benzoylverbindung durch Chlorphosphor aufgespalten und in *o*-β-Chlorpropyl-benzanilid, $C_6H_5CO.NH.C_6H_4.CH_2.CHCl.CH_3$, übergeführt wird [1]). Von einer Übertragung der Reaktion auf das Dihydroindol selbst mußte, so verlockend diese Übertragung auch erschien, Abstand genommen werden, weil das Indol ein viel zu schwer zugänglicher Körper war, als daß damit Reduktions- und Aufspaltungsversuche hätten ausgeführt werden können.

---

[1]) B. **37**, 4581 [1904].

Im Jahre 1908 zeigte nun Carrasco[1]), daß elektrolytischer Wasserstoff aus dem Indol das für die Aufspaltung erforderliche Dihydroindol, $C_6H_4 < \begin{array}{c} CH_2 \\ NH \end{array} > CH_2$, (wenn auch in nicht guter Ausbeute) erzeugt, und vor mehreren Monaten machte Weißgerber[2]) die sehr interessante Beobachtung, daß sich das Indol aus dem Steinkohlenteer isolieren läßt und so wesentlich leichter, als zuvor, gewonnen werden kann. Wir benutzten die willkommene Gelegenheit, um die Halogenphosphor-Aufspaltungsmethode auf das einfachste Glied der Indolreihe zu übertragen und kamen, wie vorauszusehen war, mit gutem Erfolg zum Ziel.

Was zunächst die Reduktion des Indols betrifft, so zeigten uns unsere Versuche, daß die üblichen Reduktionsmittel (Natrium und Alkohol, Metalle und Säuren, Zinnchlorür usw.) nicht in nennenswertem Umfang eine Hydrierung des stickstoffhaltigen Kerns bewirken: z. T. bleibt das Indol unverändert, z. T. geht es in amorphe, höhermolekulare Produkte über. Elektrolytisch läßt sich dagegen in der Tat die erwünschte Aufnahme von Wasserstoff herbeiführen, und zwar, wie wir in einer Reihe von Versuchen fanden, in nicht unwesentlich besserer Ausbeute, als sie Carrasco angibt, wenn man in folgender Weise arbeitet:

Eine in einem Glastrog stehende, mit einem Rückflußkühler versehene Tonzelle wird mit einer Lösung von 15 g Indol in 200 ccm Alkohol, 70 ccm Wasser und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, während die im Glastrog befindliche Anodenflüssigkeit aus 20-prozentiger Schwefelsäure besteht. Man elektrolysiert nun 5 Stunden lang mit Bleielektroden, wobei die Größe der Kathode derart gewählt wird, daß die Stromdichte hier ca. 35 Amp. beträgt (Spannung 36 Volt) und kühlt die allmählich ins Sieden kommende Kathodenflüssigkeit nicht. Wird dann der gelb gefärbte Inhalt der Tonzelle mit Wasserdampf behandelt, so verflüchtigt sich neben dem Alkohol das unveränderte Indol (ca. 2 g), welches so leicht zurückgewonnen werden kann. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation scheidet auf Zusatz von Alkali ein Öl ab, das teils aus Dihydroindol, teils aus Polymerisationsprodukten besteht, die ihre Entstehung wahrscheinlich dem Zusammentritt mehrerer Indol- resp. Dihydroindolmoleküle verdanken und deren Bildung auch Carrasco beobachtet hat. Die Isolierung des Dihydroindols aus diesem Gemenge ist sehr einfach, denn es verflüchtigt sich leicht und vollständig mit Wasserdampf, während die Begleiter zurückbleiben. Die Ausbeute an dem Dihydroprodukt beträgt 5.5—6 g, also das anderthalbfache von dem, welches Carrasco bei der von ihm benutzten kathodischen Stromdichte von 7 Amp. beobachtet hat. Geht man mit der Stromdichte noch höher herauf, so sinkt die Ausbeute etwas, sie wird auch geringer, wenn man die Kathodenflüssigkeit durch Hindurchleiten von kaltem Wasser während der Elektrolyse kühlt.

---

[1]) G. **38**, II, 301 [1908]. [2]) B. **43**, 3520 [1910].

Zieht man die zurückgewonnene Menge Indol in Betracht, so kann man sagen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen rund 50 % an Dihydroprodukt gewonnen werden können, ein fürs erste ganz befriedigendes Resultat, wenn man bedenkt, wie mühelos sich die einzelnen Operationen durchführen lassen. Vielleicht wird es uns mit der Zeit gelingen, durch Konzentrationsänderungen oder Zusätze die Bildung der Polymerisationsprodukte etwas einzuschränken.

Das Dihydroindol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die dem Tetrahydrochinolin täuschend ähnlich riecht, bei 229—230° (korr.) völlig konstant siedet und in Wasser wenig löslich ist; für das schön krystallisierende Pikrat fanden wir den von Carrasco angegebenen Schmp. 174°.

Sehr charakteristisch und für die Identifizierung geringer Mengen des Dihydroindols geeignet ist die Benzolsulfoverbindung, die sich in bekannter Weise aus Benzolsulfochlorid bei Gegenwart wäßriger Natronlauge bildet, in kaltem Alkohol schwer löslich ist, in schönen Nadeln krystallisiert und bei 133° schmilzt.

0.2121 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_8H_8N.SO_2C_6H_5$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.49.

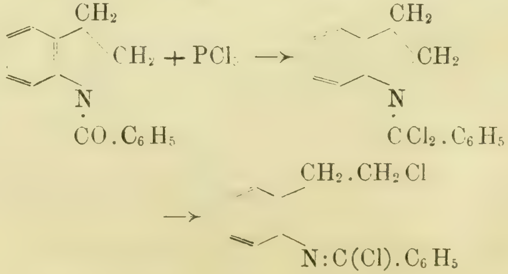
Das Benzoylderivat hingegen ist wenig krystallisationsfreudig und löst sich in Alkohol leicht; beim Verdunsten oder auf Zusatz von Wasser scheidet es sich in undeutlich krystallinischen Gebilden ab und schmilzt bei 118°.

0.2068 g Sbst.: 11.4 ccm N (13°, 750 mm).

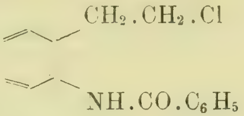
$C_8H_8N.COC_6H_5$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.40.

Das Benzoyldihydroindol bildet sich auch, wenn man Benzoylindol, das nach Weißgerber (l. c.) aus Indolnatrium erhalten werden kann, direkt reduziert, aber die Isolierung ist wegen der Leichtlöslichkeit ungemein mühsam; wir haben uns einige Zeit bemüht, dieses für die Aufspaltung notwendige Derivat des Hydroindols auf diesem Wege zu gewinnen, haben die Methode aber schließlich verlassen, da sie viel weniger vorteilhaft ist, als die Reduktion des Indols und nachträgliche Benzoylierung.

Wird gut getrocknetes Benzoyldihydroindol mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid vermischt, die Masse bei 120° zusammengeschmolzen und dann 1 Stunde auf 135—140° erhitzt, so findet nach der Gleichung



Ringöffnung statt. Man setzt Eiswasser zu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Phosphoroxychlorid zerstört ist und läßt erhalten. Dabei scheidet sich eine dunkle, zähe Masse ab, von der die wäßrige Flüssigkeit direkt abgegossen werden kann. Löst man in heißem Alkohol und läßt langsam erkalten, so setzt sich aus der Lösung das *o*-β-Chloräthyl-benzanilid,



in derben Krystallen ab, die noch braun gefärbt sind, aber nur wenig Verunreinigungen enthalten. Durch Umlösen aus Alkohol, worin sie sich viel weniger leicht als die Ausgangs-Benzoylverbindung lösen, können sie fast farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

0.1937 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 754 mm). — 0.2230 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

$C_{15}H_{14}ONCl$. Ber. N 5.40, Cl 13.68.
Gef. » 5.71, » 13.80.

Die Ausbeute an dem neuen Derivat des Phenyläthylchlorids ist geringer als bei der Aufspaltung des Tetrahydrochinolins, denn sie übersteigt nicht 30 %. Immerhin ist, selbst wenn sich die Ausbeute bei einiger Variation der Versuchsbedingungen nicht steigern lassen sollte, die Möglichkeit gegeben, mit relativ nicht allzuviel Mühe ein Material zu gewinnen, das für synthetische Zwecke ebenso wertvoll wie das γ-Chlorpropyl-benzanilid, vielleicht sogar noch wertvoller erscheint.

Hrn. Dr. R. Weißgerber, dank dessen freundlicher Vermittlung uns von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich ein größerer Posten Indol für unsere Versuche überlassen wurde, möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

284. Richard Willstätter und Carl Cramer: Über Anilinschwarz. V.

(XXV. Mitteilung über Chinoide[1]).)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

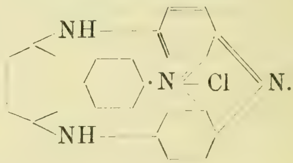
(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Anilinschwarz hat Arthur G. Green[2]) im Jahre 1909 in folgenden Strukturformeln ausgedrückt:

Emeraldin ($C_{18}H_{13}N_3$), $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_6H_4}{N.C_6H_4} > NH$.

Nigranilin ($C_{18}H_{12}N_3Cl$), $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N:C_6H_4}{N:C_6H_4} \geqslant N.Cl$.

Unvergrünliches Schwarz ($C_{24}H_{17}N_4Cl$).



In einer zweiten vor kurzem erschienenen Abhandlung sind A. G. Green und A. E. Woodhead[3]) auf die so formulierten Ansichten mit keinem Wort zurückgekommen. Vielmehr haben sie sich die Annahme von Willstätter und Dorogi zu eigen gemacht, daß die Oxydationsprodukte des Anilins Derivate folgender Leukobase sind:



Zugleich greifen aber Green und Woodhead die meisten Resultate von Willstätter und Dorogi an. Sie untersuchen den chinoiden Zustand der verschiedenen Oxydationsstufen von Anilinschwarz durch die Reduktion mit Titanchlorür und kommen dabei zu anderen Ergebnissen als wir bei der Bestimmung mit Phenylhydrazin. Wir haben nun die Arbeit von Green und Woodhead nachgeprüft und diejenigen Irrtümer festgestellt, welche die hauptsächlichen Ursachen vieler Meinungsverschiedenheiten zwischen Green und uns sind: die vermeintliche Leukobase von Green und Woodhead ist ein chinoides Produkt.

Green und Woodhead beklagen, daß unsere Nomenklatur verwickelt und unzweckmäßig sei. Wir hatten die Stufen von Anilin-

---

[1]) Fortsetzung der Untersuchungen: »Über Anilinschwarz«. I. B. **40**, 2665 [1907]; II. B. **42**, 2147 [1909]; III. B. **42**, 4118 [1909]; IV. B. **43**, 2976 [1910].

[2]) Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists XXV, Juli 1909.

[3]) Soc. **97**, 2388 [1910].

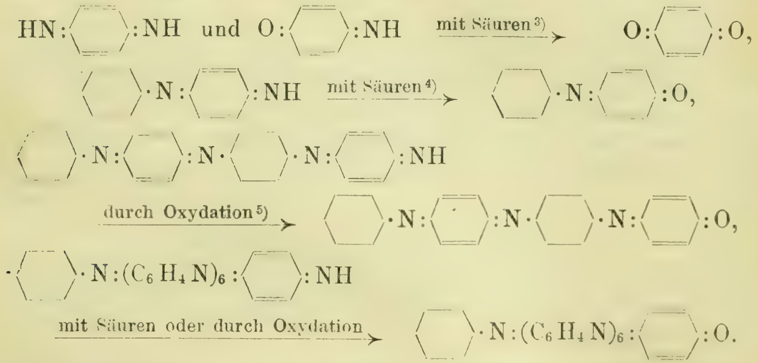
schwarz definiert durch den chinoiden Zustand der Leukobase $C_{48}H_{42}N_8$, z. B. dreifach-chinoides Anilinschwarz ($C_{48}H_{36}N_8$), vierfach-chinoides Anilinschwarz ($C_{48}H_{34}N_8$).

Statt dessen schlagen Green und Woodhead vor, die Oxydationsstufen von »Leukoemeraldin« folgendermaßen zu bezeichnen:

die einfach-chinoide Stufe: Protoemeraldin,
die zweifach-chinoide Stufe: Emeraldin,
die dreifach-chinode Stufe: Nigranilin,
die vierfach-chinoide Stufe: Pernigranilin.

Wir finden in dieser Bezeichnung keine Verbesserung; übrigens muß sie umgeändert werden, weil die Oxydationsstufen unrichtig bestimmt sind.

Wiewohl nun Green und Woodhead ihre Resultate auf unsere Formel der Leukobase beziehen, erklären sie die Frage für ungelöst, ob die acht Anilinkerne sich zu einem offenen oder zu einem ringförmigen Indaminmolekül kondensiert haben. Und doch ist gerade diese Frage durch unsere Versuche längst entschieden. Wir haben z. B. aus dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz durch Hydrolyse [1]) mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° genau ein Achtel des Stickstoffs abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt, und dieselbe Änderung haben wir durch Überoxydieren [2]) von Anilinschwarz bewirkt. Damit ist deutlich gezeigt worden, daß von den acht Stickstoffatomen ein einziges die besonderen Bindungsverhältnisse einer endständigen, offenen Chinonimingruppe und deren Verhalten aufweist, wie es von einfacheren Beispielen her bekannt ist:



1) B. **42**, 2164, 4130 [1909]; **43**, 2984, 2986 [1910].

2) B. **42**, 4131 [1909].

3) R. Willstätter und E. Mayer, B. **37**, 1505 [1904]; R. Willstätter und A. Pfannenstiel, B. **37**, 4608 [1904].

4) R. Willstätter und Ch. W. Moore, B. **40**, 2676 [1907].

5) Dieselben, B. **40**, 2684 [1907].

Den Oxydationsgrad von Anilinschwarz ermitteln Green und Woodhead mit Hilfe der Titanmethode von E. Knecht[1]). Sie bestimmen ihr Emeraldin, das mit unserem dreifach-chinoiden Schwarz identisch ist, als nur zweifach-chinoid, und sie finden in ihrem Nigranilin, das sie nach unserer Methode für vierfach-chinoides Schwarz durch Nachoxydieren des Emeraldins gewinnen, nur drei chinoide Kerne. Dabei setzen Green und Woodhead stillschweigend voraus, daß der Farbstoff bis zur Leukobase reduziert werde, und sie glauben auch die Leukobase durch Befeuchten von Nigranilin oder Emeraldin mit Äther und Verreiben mit Phenylhydrazin zu gewinnen. Aus unseren quantitativen Bestimmungen mit Phenylhydrazin[2]) ist aber hervorgegangen, daß von den verschiedenen Stufen von Anilinschwarz manche mit Phenylhydrazin in der Kälte noch gar nicht reagieren, andere dreifach- und zweifach-chinoides Produkt, aber durchaus keine Leukobase liefern. Auch das mit Titanchlorür dargestellte, als »pale brown amorphous powder« beschriebene Reduktionsprodukt ist keine Leukoverbindung.

Alle Präparate der vierfach-, dreifach- und zweifach-chinoiden Oxydationsstufen lassen sich mit Titantrichlorid in der Kälte wie in der Wärme nur bis zum einfach-chinoiden Derivat $C_{48}H_{40}N_8$ reduzieren, und das mit Hilfe von Phenylhydrazin bei 100° dargestellte einfach-chinoide Derivat wird von Titanlösung garnicht angegriffen. Mit Phenylhydrazin läßt sich aber das Reduktionsprodukt der Titanmethode bei 150° zur Leukobase weiter reduzieren. Dabei erfolgt deutliche Aufhellung der braunen Masse. Die Leukobase ist farblos.

Nach unseren Analysen stimmt somit der Wasserstoffverbrauch von Anilinschwarz bei der Reduktion überein mit dem von Willstätter und Dorogi ermittelten Sauerstoffverbrauch des Anilins bei der Oxydation zum dreifach-chinoiden Bichromatschwarz. Es war nämlich gezeigt worden[3]), daß die Bildung desselben nach dem Schema verläuft:

$$C_6H_5NH_2 + 1\,^1/_4O \longrightarrow C_6H_{4^1/_2}N,$$

während die neue Formel von Green und Woodhead den Verbrauch von $1\,^1/_8$ At. O bei der Oxydation des Anilins zum sog. Emeraldin fordern würde.

Alle bisher dargestellten Präparate von Anilinschwarz halten Green und Woodhead für wesentlich verschieden von dem »wahren

[1]) E. Knecht, B. **36**, 166 [1903]; E. Knecht und E. Hibbert, B. **37**, 1549 [1904] und **38**, 3318 [1905].

[2]) B. **43**, 2976 [1910]. [3]) B. **42**, 2156 [1909].

Anilinschwarz« oder »unvergrünlichen Schwarz« der Technik, dem sie nach wie vor Azinstruktur zuschreiben. Das Hauptargument von Green und Woodhead ist die von ihnen angenommene Unbeständigkeit der chinoiden Derivate der Base $C_{48}H_{42}N_8$. Green und Woodhead geben an, ihr Pernigranilin verwandle sich mit der allergrößten Leichtigkeit in Nigranilin, die Nigranilinsalze spielend leicht in Emeraldin. Diese Angaben sind irrtümlich. Im Verhalten von dreifach- und vierfach-chinoidem Anilinschwarz gegen Schwefelsäure bei 200° sowie in dem beschriebenen Verhalten gegen Titanchlorür zeigt sich eine außerordentliche Beständigkeit der chinoiden Verbindungen. Es sind keine Tatsachen bekannt, die der Identität unserer Stufen und Sorten von Anilinschwarz mit den auf der Faser erzeugten Produkten entgegenstehen.

Die Stufen von Anilinschwarz.

Die Leukobasen der Gruppen $C_{48}H_{42}N_8$ und $C_{48}H_{41}ON_7$ entstehen aus allen Präparaten von Anilinschwarz mit Phenylhydrazin bei 150°.

Einfach-chinoide Präparate lassen sich am besten mit Phenylhydrazin bei 100° aus dreifach-chinoidem Schwarz und mit Titantrichlorid in der Kälte gewinnen.

Die zweifach-chinoide Stufe ist leicht in reinem Zustand zu gewinnen durch die freiwillige Oxydation der Leukobase oder des einfach-chinoiden Derivates an der Luft.

Die Oxydation von Anilinsalz mit Bichromat, Persulfat, Chlorat und anderen Mitteln führt, wenn man das Oxydationsprodukt durch einen Überschuß von Anilinsalz schützt, zum reinen dreifach-chinoiden Anilinschwarz, dem historischen Emeraldin, $C_{48}H_{36}N_8$.

Durch Nachoxydieren, am besten mit Wasserstoffsuperoxyd, entsteht vierfach-chinoides Anilinschwarz, Oxydationsschwarz, auch Nigranilin genannt, $C_{48}H_{34}N_8$.

Durch Überoxydieren z. B. mit Bichromat oder Persulfat entsteht das sauerstoffhaltige, vierfach-chinoide Schwarz, $C_{48}H_{33}ON_7$, ein vollkommenes, mattschwarzes, gegen schweflige Säure beständiges Anilinschwarz.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Anilinschwarz mit Titantrichlorid in der Kälte.

Der maßanalytischen Bestimmung mit Titanchlorür haben wir unterworfen:

1. Die einfach-chinoide Stufe aus Anilinschwarz.

Zur Darstellung wurde Bichromatschwarz mit Phenylhydrazin bei 100° reduziert: die Stickstoffzahl war 7.68 und 7.82, entsprechend dem theoretischen Werte 7.73 für die Reduktion von nur zwei Kernen. Das Reduktionsprodukt haben wir abfiltriert und mit Äther gewaschen und zwar in Kohlensäureatmosphäre, da es sich namentlich in feuchtem Zustand nicht unbeträchtlich oxydiert.

2. Die zweifach-chinoide Oxydationsstufe.

Das Präparat war durch Autoxydation aus der Leukobase von vierfach-chinoidem Chloratschwarz entstanden, nämlich aus dem Produkt der Reduktion mit Phenylhydrazin bei 150°.

3. Dreifach-chinoides Anilinschwarz, und zwar:

a) Bichromatschwarz nach Willstätter und Dorogi[1]),

b) Hydroperoxydschwarz nach Green und Woodhead (Emeraldin)[2]).

Das so dargestellte Schwarz, welches Green und Woodhead für das reinste Präparat halten, gab 0.79 und 0.78% ziegelrote Asche. Es konnte zunächst mit Phenylhydrazin nicht bestimmt werden, da die katalytische Wirkung des Eisens einen explosiven Verlauf der Reduktion bei einer Temperatur von über 100° herbeiführte. Daher war es notwendig, durch Auskochen mit 2-*n*. Schwefelsäure das Eisen zu beseitigen; die mit Ammoniak wieder isolierte und noch mit Wasser ausgekochte Farbbase lieferte 0.21 und 0.19% weiße Asche. Die Reduktion mit Phenylhydrazin bei 150° bestätigte den dreifach-chinoiden Zustand (Stickstoffzahl gef. 11.71 und 11.90, ber. für 3 Kerne 11.60).

c) Hydrolysiertes Bichromatschwarz.

Alle Präparate von Anilinschwarz sind für die quantitative Reduktion zuerst im Exsiccator, dann im Vakuum einer guten Quecksilberpumpe bei 105° getrocknet worden.

4. Vierfach-chinoides Anilinschwarz, nämlich:

a) Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi[3]),

b) Nachoxydiertes Schwarz nach Willstätter und Dorogi

und zwar nach der Vorschrift von Green und Woodhead[4]) für Nigranilin durch Nachbehandeln des dreifach-chinoiden Anilinschwarz mit Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Vanadinsalz gewonnen. Da die vorgeschriebene Reinigung mangelhaft ist, lieferten die Präparate 1.76 und 1.80% weiße Asche. Durch die Stickstoffzahl erwies sich der Farbstoff als genau vierfach-chinoid (gef. 15.22 und 15.76, ber. für vier Kerne 15.51).

Die Salze dieser Stufe von Anilinschwarz sind dunkelgrün, während Green und Woodhead angeben, sie seien, entgegen den Angaben der Literatur, blau. Green und Woodhead halten die Salze von

[1]) B. **42**, 2159 [1909]. [2]) Soc. **97**, 2392 [1910].
[3]) B. **42**, 4128 [1909]. [4]) Soc. **97**, 2396 [1910].

Nigranilin (d. i. von unserem vierfach-chinoiden Schwarz) für sehr unbeständig, nach ihren Angaben sollen sie sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen rapid zersetzen unter Reduktion zum Emeraldin und gleichzeitiger Bildung von Benzochinon. Diese Annahme wird durch das Verhalten gegen 17-prozentige Schwefelsäure im Einschlußrohr bei gegen 200° widerlegt. Als einzige Änderung erfolgt die quantitative Hydrolyse einer Chinonimingruppe.

Bei der Reduktion von Nigranilin mit Titanlösung muß nach Green und Woodhead Erwärmen vermieden werden; wir fanden aber mit und ohne Erwärmen dieselben Werte.

Dieser Irrtum von Green und Woodhead beruht wahrscheinlich darauf, daß das vierfach-chinoide Schwarz durch Additionsreaktionen in Substitutionsprodukte von dreifach-chinoidem überzugehen vermag. Eine solche Umwandlung ist von Willstätter und Dorogi bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff beobachtet worden [1]). Ähnlich verhält sich vierfach-chinoides Schwarz gegen 80-proz. Essigsäure. Die anfangs blaugrüne Suspension von Nigranilin wird in 1—2 Tagen grün, noch rascher beim Erhitzen. Danach weist der Farbstoff bei der quantitativen Reduktion einen chinoiden Kern weniger auf, nämlich nur noch zwei mit Titanchlorür reduzierbare Kerne.

Reduktion: Die Titration mit Titantrichlorid in Kohlensäure-Atmosphäre haben wir im wesentlichen nach den Angaben von Green und Woodhead ausgeführt.

0.5000 g Anilinschwarz wurden mit 250 ccm 80-prozentiger Essigsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und nach kräftigem Umschütteln von der feinen Suspension je 25 ccm mit der Pipette herausgenommen und mit 25 ccm Wasser verdünnt. Dann setzen wir in Kohlensäureatmosphäre überschüssige Titanlösung hinzu, etwa das Doppelte der erforderlichen Menge. Nach 10 Minuten langem Stehen wird das braune Reduktionsprodukt in Kohlensäureatmosphäre abfiltriert, vom klaren Filtrat 50 ccm herauspipettiert und mit Eisenchlorid unter Anwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert.

Um die Resultate einfach darzustellen, verzeichnen wir nur die für die Reduktion wirklich verbrauchten Kubikzentimeter des Titantrichlorids. Die Werte der Titanlösung, die anfangs fast $^n/_{20}$ war und später schwächer wurde, sind auf $^n/_{20}$ umgerechnet. Die in Parallelversuchen bestimmte Oxydation der Titanlösung durch Luftsauerstoff war viel geringer als bei Green und Woodhead, z. B. 0.2 ccm.

Alle Versuche sind mit 0.05 g Substanz ausgeführt.

Das Ergebnis der Reduktion drücken wir durch die Zahl von Wasserstoffatomen aus, welche 1 Mol. Anilinschwarz aufgenommen hat.

---

[1]) B. **42**, 4120 und 4133 [1909].

Präparat	$TiCl_3$, $\frac{n}{20}$, ccm	Zahl der aufgenommenen Wasserstoffatome
1. Einfach-chinoide Stufe . . .	0.07, 0.29	0.05, 0.20
2. Zweifach-chinoide Stufe . . .	2 97, 2.83	2.15, 2.06
3. Dreifach-chinoides Schwarz		
a) Bichromatschwarz . . .	5.48, 5.53, 5.53	3.97, 4.00, 4.00
b) Hydroperoxydschwarz . .	5.43, 5 54, 5.49, 5.49	3.93, 4 01, 3.97, 3.97
c) Hydrolysiertes Schwarz. .	5.42, 5.47, 5.53, 5.50	3.92, 3.96, 4.00, 3.98
4 Vierfach-chinoides Schwarz		
a) Chloratschwarz	8.29, 8.29, 8.38, 8.36	5.99, 5.99, 6.05, 6.03
b) Nachoxydiertes Schwarz .	8.22, 8.26, 8.26, 8.29	5.93, 5.96, 5.96, 5.99

Chromchlorür reduziert schneller, aber nicht weiter als Titantrichlorid und die Bestimmung wird viel weniger genau, da die Korrektur wegen der Absorption von Luftsauerstoff bedeutend ist.

Die Reduktion mit Titantrichlorid hat also um zwei Atome Wasserstoff weniger verbraucht, als unsere Formeln für die Bildung der Leukobase fordern. Auch in der Wärme führt die Einwirkung dieses Reduktionsmittels nicht weiter. Die Temperatur von 90° darf dabei nicht überschritten werden, sonst erfolgt in der Titanlösung eine Änderung, bei welcher die Farbe in grau umschlägt und das Reduktionsprodukt unfiltrierbar wird. Die in Parallelversuchen ermittelte Korrektur wegen der Absorption des Luftsauerstoffs ist bei der Reduktion in der Wärme erheblicher. Arbeitet man zur katalytischen Beeinflussung der Reduktion nach J. Piccard[1]) mit einem Zusatz von Flußsäure, so wird die Reduktion wesentlich beschleunigt, aber auch in diesem Fall bleibt der letzte chinoide Kern unangegriffen. Übrigens wird auch die Korrektur wegen der Einwirkung der Luft bei Anwendung des Katalysators bedeutender. Das Zurücktitrieren mit Eisenlösung und Rhodanat wird erschwert, da die Farbe des Eisenrhodanats bei Gegenwart der Flußsäure, Oxalsäure oder Weinsäure nicht auftritt. Diesem Übelstand vermochten wir abzuhelfen, indem wir die Lösung mit Äther überschichteten; dann trat in der ätherischen Schicht die Rhodanatfarbe ungestört auf und das überschüssige Titantrichlorid ließ sich scharf bestimmen.

Reduktion mit $TiCl_3$ bei 90°.

Präparat	$TiCl_3$, $\frac{n}{20}$, ccm	Korrektur für Oxydation der Luft	$TiCl_3$, $\frac{n}{20}$, ccm, wirklich verbraucht	Zahl der aufgenommenen Wasserstoffatome
Dreifach-chinoid. Schwarz	5.99, 6.01, 6.11, 6.06, 6.23, 6.58, 6.16	0.60	5.39, 5.41, 5.51, 5.46, 5.63, 5.98, 5.56	3.90, 3.92, 3.99, 3.95, 4.07, 4.31, 4.02
Vierfach-chinoid. Schwarz	9.90, 10.12, 9.97	1.67	8.23, 8.45, 8.30	5.94, 6.10, 5.99

[1]) B. **42**, 4342 [1909].

Bestimmung der mit $TiCl_3$ erhaltenen Reduktionsprodukte mit Phenylhydrazin.

Das mit Titantrichlorid erhaltene bräunliche Reduktionsprodukt läßt sich mit Phenylhydrazin quantitativ zur Leukobase weiter reduzieren und ergibt dabei die für die Reduktion eines chinoiden Kernes berechnete Stickstoffzahl. Die Reduktion erfolgte unter deutlicher Aufhellung der Substanz zwischen 100° und 150°. Nach ihrem Verlaufe kam die Stickstoffentwicklung im Apparate vollkommen zum Stillstand.

Wir filtrierten nach Beendigung der Reduktion mit Titanlösung das Reduktionsprodukt in Kohlensäureatmosphäre ab und füllten das ausgeschiedene Chlorhydrat in feuchtem Zustand in das leer gewogene Helmgläschen unseres Reduktionsapparates. In diesem ist das Salz im Vakuum bei 105° zur Konstanz getrocknet und gewogen worden.

I. Reduktionsprodukt aus dreifach-chinoidem Hydroperoxyd-Schwarz, mit $TiCl_3$ in der Kälte erhalten.

0.1123 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 722 mm).

II. Reduktionsprodukt aus vierfach-chinoidem (nachoxydiertem) Schwarz, mit $TiCl_3$ in der Kälte gebildet.

0.1108 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 720 mm).

III. Reduktionsprodukt aus vierfach-chinoidem (nachoxydiertem) Schwarz, mit $TiCl_3$ bei 90° erhalten.

0.1238 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 720 mm).

N-Zahl. Ber. für Reduktion von 1 Kern in $C_{48}H_{44}N_8.HCl$: 3.65.

Gef. I. 4.08, II. 3.95, III. 4.21.

Verhalten der Reduktionsprodukte gegen Luftsauerstoff.

Wir haben früher mitgeteilt[1]), daß die Leukobase aus Bichromatschwarz in wäßriger Suspension bei Gegenwart von etwas Ferrosalz durch Luftsauerstoff wieder zum Ausgangsprodukt oxydiert wird.

Dasselbe Verhalten zeigt die Leukobase aus Oxydationsschwarz (Nr. 1 aus vierfach-chinoidem Chloratschwarz, Nr. 2 aus unserem Greenschen Schwarz); sie verwandelt sich gleichfalls in dunkelblaues dreifach-chinoides Schwarz. Die Bestimmung geschah mit Phenylhydrazin nach dem Auskochen mit Schwefelsäure zur Befreiung von Eisen.

---

[1]) Bei allen Bestimmungen mit Phenylhydrazin ist, wenn die Temperatur 100° oder höher war, wie in der vorangehenden Mitteilung (B. 43, 2981 [1910]) angegeben, von den angeführten beobachteten Stickstoffvolumen der Korrekturwert 0.6 ccm für die Berechnung der Resultate subtrahiert worden.

Nr. 1. 150°. 0.0996 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 725 mm).
N-Zahl. Ber. für 3 Kerne 11.60. Gef. 11.49.
Nr. 2. 120°. 0.1015 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 720 mm).
N-Zahl. Ber. für 3 Kerne 11.60. Gef. 11.25.

Beim Stehen der Leukobase an der Luft in trocknem Zustand und in dünner Schicht geht die Oxydation nur bis zur zweifach-chinoiden Stufe, die dadurch leicht in reinem Zustand zugänglich ist. Das bei der Oxydation gebildete Wasser entweicht, die Präparate werden um eine Spur leichter. Die Umwandlung war in etwa 8 Tagen beendigt, in einem halben Jahr erfolgte keine weitere Änderung. Die Leukobasen aus den Präparaten von dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz nahmen zwar ein etwas verschiedenes Aussehen an, die einen wurden emeraldinartig, die anderen nigranilinähnlich, aber bei der quantitativen Bestimmung zeigt sich keine Differenz zwischen den oxydierten Präparaten. Etwas weiter scheint sich nur die Leukobase aus dem Greenschen Schwarz zu oxydieren, bei welchem auch die Reduktion unter einer besonderen katalytischen Wirkung verlaufen ist.

Bestimmung der wiederoxydierten Leukobase aus

Bichromatschwarz . . . . . . 150°. 0.1004 g: 7.0 ccm N (16°, 725 mm).
N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 7.04.

Dreifach-chinoid. Chloratschwarz 150°. 0.1014 g: 7.2 ccm N (16°, 725 mm).
N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 7.19.

Vierfach-chinoid. Chloratschwarz 150°. 0.1006 g: 6.8 ccm N (16°, 725 mm).
N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. 6.82.

Greens Schwarz. Präparat I. 120°. 0.1002 g: 8.2 ccm N (17°, 725 mm).
» » » II. 120°. 0.1019 g: 8.2 ccm N (21°, 725 mm).
» » » III. 120°. 0.1033 g: 8.6 ccm N (20°, 728 mm).
N-Zahl. Ber. für 2 Kerne 7.73. Gef. I. 8.34, II. 8.05, III. 8.43.

Auch die mit Titanchlorür gewonnenen einfach-chinoiden Salze aus dreifach- (Nr. 1) und vierfach-chinoidem Schwarz (Nr. 2) oxydieren sich trocken an der Luft zu derselben Stufe wie die Leukobasen.

Nr. 1. 150°. 0.1004 g Base: 7.8 ccm N (18°, 721 mm).
N-Zahl. Ber. 7.73. Gef. 7.81.
Nr. 2. 150°. 0.1010 g Base: 7.6 ccm N (15°, 719 mm).
N-Zahl. Ber. 7.73. Gef. 7.63.

Verhalten von Anilinschwarz gegen Essigsäure und Ameisensäure.

Green und Woodhead beschreiben als Hauptmerkmal von reinem dreifach- und vierfach-chinoidem Schwarz, daß es sich leicht und vollständig in wasserhaltigen organischen Säuren, nämlich in 80-proz. Essigsäure und 60-proz. Ameisensäure löse. Diese Angabe ist vollkommen unrichtig. Man bekommt nur Suspensionen. Von jedem Präparat löst sich nur ein Teil und

zwar nicht unverändert. Verwandelt man das ungelöste in Chlorhydrat und von neuem in Base, so läßt sich wieder ein Teil in Lösung bringen. Behandelt man das Gelöste mit Ammoniak, so erweist es sich jetzt der Hauptmenge nach als unlöslich. Der in Ameisensäure lösliche Anteil von dreifach-chinoidem Schwarz zeigt, als Base analysiert, nur gegen 13% Stickstoff anstatt 15.5%. Das beim Behandeln mit Ameisensäure, Essigsäure und Chloressigsäure Unlösliche hat sein Aussehen geändert und besteht nach der Analyse der nur mit Wasser gewaschenen Präparate aus Verbindungen von Anilinschwarz mit den organischen Säuren in verschiedenen Verhältnissen.

Mit dem Verhalten gegen die organischen Säuren prüfen Green und Woodhead die nach Willstätter und Dorogi dargestellten Präparate, und sie kommen, da sich dieselben nur unvollständig lösen, zu dem Schlusse, daß unsere Präparate Gemische von Emeraldin und Nigranilin mit komplizierten Kondensationsprodukten seien. Überhaupt erklären Green und Woodhead alle Präparate der früheren Autoren für unrein und nur ihre eigenen, übrigens nach den alten Methoden gewonnenen Präparate für vollkommen rein. Die Elementaranalyse von Anilinschwarz halten sie für wertlos, und so geben sie für ihre Substanzen keine analytischen Daten, abgesehen von den beträchtlichen Aschengehalten.

Green und Woodhead bemerken nicht die Widersprüche in ihren eigenen Angaben. Als Resultat der Nachprüfung wird verzeichnet:

Seite 2401 oben: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: small part soluble.

Seite 2401 unten: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: soluble portion 80.0%.

Die Meinung von Green und Woodhead über die Zusammensetzung der Anilinschwarzpräparate von Willstätter und Dorogi ist durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon widerlegt.

---

285. Richard Willstätter und Fritz Müller: Zur Kenntnis der *o*-Chinone.

(XXVI. Mitteilung über Chinoide[1]).)

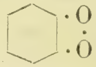
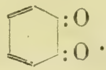
[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

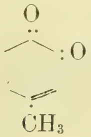
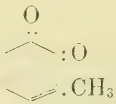
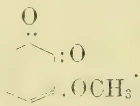
Bei dem *o*-Chinon ist es zum ersten Mal gelungen, zwei verschiedene Modifikationen eines Chinons zu isolieren. Durch sehr rasches Behandeln von Brenzcatechin in möglichst trockner Lösung mit Silberoxyd können wir die Abscheidung des Oxydationsproduktes in völlig farblosen, äußerst unbeständigen Krystallen herbeiführen,

[1]) Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der XVI. Mitteilung: »Zwei Formen von *o*-Chinon«, B. **41**, 2580 [1908] und der IV. Mitteilung: »Über *o*-Chinon«, B. **37**, 4744 [1904].

welche sehr leicht in die schön roten Krystalle der zweiten Modifikation übergehen. Unsere Kenntnis von dem Gleichgewicht zwischen den beiden Formen in der Lösung ist noch nicht exakt und klar, aber daß zwei desmotrope Formen des *o*-Chinons vorliegen, halten wir für gewiß. Aus dem Silbersalz des Brenzcatechins geht zuerst das benzoide, daher farblose Superoxyd (Formel I) hervor, dann stellt sich in den Lösungen ein Gleichgewichtszustand her zwischen Superoxyd und Diketon. Die beständigeren roten Krystalle stellen die ketoide, daher farbige Form des Chinons (Formel II) dar:

I.  II 

Um der Lehre von dem farblosen *o*-Chinon zu nützen, haben wir durch Oxydation der beiden Methyl-brenzcatechine und des Methoxy-brenzcatechins eine Anzahl substituierte *o*-Chinone bereitet:

Sie bilden alle tiefrote Krystalle; sie sind, namentlich das 4-Methyl-*o*-chinon, beständiger als das einfache Chinon, sie erlauben daher die Bestimmung des Molekulargewichts: es ist einfach.

Bei keinem ist es so gut wie beim einfachen Chinon möglich gewesen, die beiden desmotropen Modifikationen zu erhalten, nur beim Homo-*o*-chinon konnten wir die farblose Form wenigstens beobachten. Häufig scheint es vorzukommen, daß in der Form von recht hellgefärbten Krystallen Mischungen der beiden Modifikationen auftreten. Solche gelbliche Krystallisationen sind beim Homo-*o*-chinon leicht zu erhalten, und für ein Dimethyl-*o*-chinon hat E. Diepolder[1]) ähnliche Angaben veröffentlicht, die nach unserer Ansicht zwar nicht auf das Vorliegen der farblosen Modifikation, aber vielleicht von Mischkrystallen hindeuten: außer roten Spießen erwähnt nämlich Diepolder gelbliche Blättchen.

Indessen hat die Untersuchung der substituierten Chinone doch zur Kenntnis der labilen Chinon-Modifikation beigetragen. Von befreundeten Fachgenossen, namentlich von dem leider inzwischen hingeschiedenen Prof. v. Kostanecki, ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß die farblose Form polymer sei, analog dem Bi-

¹) B. **42**, 2921 [1909].

thymochinon. Diese Annahme[1]) hielten wir nicht für wahrscheinlich in Anbetracht der großen Unbeständigkeit der vor dem einfachmolaren farbigen Chinon auftretenden farblosen Krystalle. Die substituierten *o*-Chinone, Homo- und Isohomochinon, geben nun Gelegenheit, Polymerie in der Reihe der *o*-Chinone zu studieren, denn sie verwandeln sich beim Belichten oder schon beim Erwärmen der Lösung leicht in dimere Produkte, welche schöne gelbe Krystalle bilden, und die in ihren Eigenschaften an das Bithymochinon von C. Liebermann[2]) und das Bidurochinon von R. Rügheimer und M. Hankel[3]) erinnern. Natürlich erweisen sich die Produkte der Polymerisation viel beständiger als die einfachen Chinone, auch zeigen sie keine Chinonreaktionen. Es ist daher bewiesen, daß die zwei Formen der *o*-Chinone, die farblose und die rote, einfach-molekular sind.

Wenn man aus diesen Verhältnissen in der *ortho*-Reihe einen Schluß auf die *para*-Verbindungen ziehen will, so kann er nur dahin gehen, daß die Superoxydformel für die *p*-Chinone nicht mehr in Betracht kommt. Darin sind wir entgegengesetzter Ansicht wie H. Haakh[4]) in der Abhandlung: »Zur Theorie der Chinone«.

Experimenteller Teil.

Bildung der farblosen Desmotropen von *o*-Chinon und Homo-*o*-chinon.

Bei rascher Ausführung der Oxydation in möglichst trocknem Äther erhalten wir *o*-Chinonlösungen, welche beim Abkühlen oder beim Versetzen mit Petroläther ausschließlich und reichlich die vollkommen farblose Modifikation des *o*-Benzochinons abscheiden. Diese äußerst unbeständige Form reagiert chinoid; sie verwandelt sich leicht in die roten Krystalle, isoliert verpufft sie. Wenn die *o*-Chinonlösung kurze Zeit stehen gelassen oder ganz kurz erwärmt wird, so scheidet sie hauptsächlich die rote Modifikation des Chinons aus. Wahrscheinlich stellt sich bald in den Lösungen ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem die rote Modifikation in genügendem Maße vorhanden ist, um die Krystallisation der farblosen zu verhindern. Die Einstellung des Gleichgewichtes scheint durch Verunreinigungen, namentlich durch

[1]) Die vorliegende Mitteilung war abgeschlossen, ehe die schöne Methode von J. Piccard zur Unterscheidung von Isomerie und Polymerie mittels des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes veröffentlicht worden (A. 381, 347 [1911]).

[2]) B. **10**, 2177 [1877]. [3]) B. **29**, 2176 [1896].

[4]) J. pr. [2] **82**, 546 [1910].

Wasser beschleunigt zu werden; die oxydierte Lösung aus Brenzcatechin enthält wohl trotz der Anwendung von Natriumsulfat immer eine Spur Wasser.

Auffallend erscheint uns die nur unwesentliche Änderung der Farbe[1]) in der *o*-Chinonlösung bei dem kurzen Stehen oder Erwärmen. Dies deutet auf eine nur geringe Verschiebung zwischen den Anteilen der beiden Modifikationen hin, also scheint schon eine geringe Änderung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Modifikationen zu bedingen, daß im einen Fall nur farbloses, im anderen nur farbiges Chinon auskrystallisiert.

Bei einer Diskussion in der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hat Hr. Kehrmann den Einwand erhoben, die farblosen Krystalle seien Additionsprodukte der Lösungsmittel an *o*-Chinon. Gegen diese Annahme sprechen aber gerade die Farblosigkeit und die Unbeständigkeit. Leider gelingt es nicht, die farblose Form zu analysieren, weil sie zu zersetzlich ist.

Noch viel schwieriger ist die Isolierung der farblosen Modifikation beim Homochinon. Es ist uns nur einige Male und mit sehr geringer Ausbeute gelungen, das homologe Chinon in ganz farblosen Kryställchen zu erhalten, z. B. bei raschem Abkühlen der frischen Oxydationslösung. Am deutlichsten fiel der Versuch aus, als wir die ganz frische Lösung mit Petroläther versetzten bis zur beginnenden Trübung und in Eis-Kochsalzmischung abkühlten. Langsam erschienen bei einigen Versuchen farblose Nädelchen in Form schöner runder Büschel. Diese bekamen aber bald, schon bei tiefer Temperatur, einen braunen Rand, dann erschienen rote Krystalle in den Aggregaten und die farblosen verschwanden. Es ist sogar in rein petrolätherischer Lösung gelungen, die farblose Modifikation zu beobachten; hierdurch wird die Annahme von Verbindungen mit dem Lösungsmittel noch unwahrscheinlicher. Wir dekantierten das Silberoxyd oft mit getrocknetem Gasolin und oxydierten die wegen der geringen Löslichkeit sehr verdünnte petrolätherische Lösung des Methylbrenzcatechins. Die Chinonlösung war schwach gefärbt, sie gab in der Kältemischung farblose Kryställchen, welche die Reaktionen des *o*-Chinons (Guajakharz, Jodkalium) zeigten.

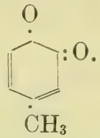
Sehr leicht gelingt es uns hingegen, das Homochinon in Form auffallend heller, nicht farbloser, sondern gelblicher, dünner Prismen und Nadeln zu isolieren durch sehr rasches Verdunsten seiner Lösungen,

---

[1]) Die Farbe der *o*-Chinonlösungen haben wir früher nicht ganz korrekt beschrieben (B. **37**, 4745 [1904] Zeile 10 und B. **41**, 2582 [1908] Zeile 10). Die ganz reinen Lösungen zeigen, da sie nicht fluorescieren, nur je nach der Konzentration und Schicht grüne bis rote Farbe.

am besten der ätherischen, auf großen Uhrgläsern oder in Schalen. Bei der krystallographischen Untersuchung, die Hr. E. Gutzwiller im Institut des Hrn. Prof. Dr. U. Grubenmann so freundlich war auszuführen, zeigten die gelblichen Prismen keinen Unterschied von den unten beschriebenen triklinen roten Prismen. Aber die helle Farbe wird nicht hinlänglich durch die geringe Dicke der Krystalle erklärt, sondern es ist wahrscheinlich, daß in der gelblichen Krystallisation Gemische der farblosen und der farbigen Form des Chinons vorliegen. Der Schmelzpunkt wurde oftmals bei 65—67° statt bei 80—84° gefunden; das Pulver ist hellbräunlich gelb, es wird bei längerem Verreiben und auch beim Stehen an der Luft rot und polymerisiert sich dann allmählich am Lichte. Durch Umkrystallisieren gibt das gelbliche Präparat die tiefroten Chinonkrystalle.

Homo-*o*-chinon (4-Methyl-1.2-benzochinon),



Das Homologe ist weit beständigar als das einfache *o*-Chinon, es läßt sich daher in feuchter ätherischer Lösung darstellen, aber schöner und in besserer Ausbeute gewinnt man es in trocknem Äther mit den Vorsichtsmaßregeln, die sich beim *o*-Chinon bewährt haben, also mit gut ausgewaschenem, wasserfreiem Silberoxyd.

Vom Homobrenzcatechin, das wir nach der guten Vorschrift von O. de Vries[1]) gewonnen haben, lösten wir 3 g in 80 ccm absolutem Äther und fügten es zu dem in 100 ccm Äther zusammen mit 15 g Natriumsulfat suspendierten Silberoxyd aus 17 g Nitrat. Nach 3—4 Minuten langem Schütteln schien die Oxydation beendet, der Silberschlamm war schwarz, die Lösung rot, und sie bildete grüne Blasen. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung durch eine Schicht von Natriumsulfat schied sich in der Kältemischung eine schöne Krystallisation des Chinons (1.0 g) aus, die Mutterlauge zusammen mit der ätherischen Waschflüssigkeit lieferte beim Einengen noch eine ebenso große zweite Krystallisation des Chinons.

Zur Analyse dienten ohne weitere Reinigung die exsiccatortrocknen Krystalle.

0.1869 g Sbst.: 0.4706 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.83, H 4.96.
Gef. » 68.67, » 5.18

[1]) R. **28**, 276 [1909].

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol:

I. 20.21 g Benzol, 0.2241 g Sbst.: $\Delta = 0.454^0$. — II. 18.865 g Benzol, 0.0911 g Sbst.: $\Delta = 0.200^0$; 0.2405 g Sbst.: $\Delta = 0.501^0$.

$C_7H_6O_2$. M. Ber. 122. Gef. I. 122; II. 121, 127.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Äther mittels des Apparates von Beckmann gibt bei kurzem Kochen normale Werte, bei längerer Dauer sinkt der Siedepunkt der Lösung, da in ihr Polymerisation erfolgt, und die Werte nähern sich allmählich der Theorie für das Dimere.

I. 17.435 g Äther, 0.1272 g Sbst.; $\Delta = 0.1338^0$; 0.2519 g Sbst.: $\Delta = 0.217^0$. — II. 16.06 g Äther, 0.1624 g Sbst.: $\Delta = 0.177^0$; 0.3298 g Sbst.: $\Delta = 0.325^0$; nach $1^1/_2$ Stunden $\Delta = 0.222^0$.

$C_7H_6O_2$. M. Ber. 122. Gef. I. 115, 141; II. 121, 133, 195 (nach $1^1/_2$ Stunden).

Das Homochinon bildet dunkelrote, trikline Prismen und Spieße, während *o*-Chinon sich meist tafelig ausscheidet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle je nach der Dicke hellgrün, grünlichgelb, gelbbraun bis rot; wo zwei gelbe Krystalle sich kreuzen, vertieft sich die Farbe zu Rot. Unter Lichtabschluß hält sich die Substanz zum mindesten monatelang unverändert, am Licht beginnen die Krystalle in wenigen Wochen gelb zu werden infolge von Polymerisation.

Im Röhrchen erhitzt sintert die Substanz und schmilzt, ohne sich zu zersetzen; der Schmelzpunkt variiert um einige Grade; wir beobachteten ihn bei 80° und bei 83—84°.

Das Homochinon besitzt ebenso wie *o*-Chinon einen ganz schwachen eigentümlichen Geruch; es verflüchtigt sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht unmerklich und verbreitet im Exsiccator einen rötlich-violetten Beschlag.

Das Chinon löst sich in Äther ziemlich schwer, etwas reichlicher in der Wärme. Es läßt sich daraus gut umkrystallisieren, indem man die rasch bereitete Lösung stark einengt. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, in Ligroin beinahe unlöslich.

Die Lösungen sind je nach der Konzentration grün bis rot, die benzolische mehr grün als die ätherische. Die alkoholische Lösung färbt sich rasch durch Zersetzung braun; auch die wäßrige, anfangs rötlich, wird bald trüb gelb und gibt dann keine Chinonreaktionen mehr.

Homobrenzcatechin und sein Chinon vereinigen sich nicht zu einem Chinhydron.

Homo-*o*-chinon bewirkt sofort intensive Bläuung von Guajac-Harztinktur und macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Es oxydiert, allerdings langsamer wie *o*-Chinon, Hydrochinon in Äther zum Chinhydron und Benzochinon. Mit unverdünntem Phenylhydrazin erfolgt Verpuffung, mit verdünntem hauptsächlich Reduktion. Glatt läßt sich das Chinon reduzieren, indem man es in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln in kalt gesättigte, schweflige Säure einträgt. Die ebenso wie beim Hydrochinon und Brenzcatechin gelbe Lösung hinterläßt beim Eindunsten Homobrenzcatechin, das mit Eisenchlorid nur eine ganz unbeständige Grünfärbung, aber dann auf Zusatz von sehr verdünnter Soda eine schön dunkelblaue, mit mehr Soda in Violett und Violettrot übergehende Färbung liefert.

Dimeres Homo-*o*-chinon, $(C_7H_6O_2)_2$.

In der Reihe der *o*-Chinone beobachten wir eine größere Neigung zur Polymerisation als bei den *p*-Chinonen. Homo-*o*-chinon verwandelt sich gleich dem *p*-Thymochinon in ein bimolares Derivat unter der Einwirkung von Sonnenlicht auf dünne Schichten der Substanz, aber auch schon beim Erwärmen der Lösungen in Äther und Aceton. Wir kochten einige Stunden unter Rückfluß, dann schied sich, vollständiger beim Erkalten, das in Äther sehr schwer lösliche Dimere in schönen, gelben Krystallen aus, in tafelig ausgebildeten Prismen des rhombischen Systems (dominierend (100), (110), (011), Winkel des Domas 58°). In Aceton und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, aus letzterem läßt sie sich durch Zusatz von Äther gut umkrystallisieren. In Alkohol löst sie sich in der Hitze leicht, aber wir konnten sie nicht mehr unverändert daraus isolieren. Von Wasser wird die Substanz langsam aufgenommen.

Das dimere Chinon schmilzt bei 124—125° zu einer zähen, nicht wieder krystallisierenden Masse.

0.2078 g Sbst.: 0.5217 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.1957 g Sbst.: 0.4926 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.83, H 4.96.
Gef. » 68.63, 68.65, » 5.17, 5.06.

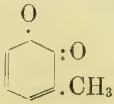
Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Aceton. Bei langem Kochen verändert sich die Substanz und der Siedepunkt ihrer Lösung steigt.

10.18 g Aceton, 0.1939 g Sbst.: $\Delta = 0.133°$; 0.2620 g Sbst.: $\Delta = 0.196°$.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. M 244. Gef. M 245, 226.

Das Bichinon setzt kein Jod aus verdünnter Jodwasserstoffsäure in Freiheit und bläut Guajak-Tinktur nicht; von schwefliger Säure

wird es langsam und zwar farblos gelöst. Es ist uns noch nicht gelungen, das Dimere zu entpolymerisieren, während aus dem Bithymochinon von C. Liebermann[1]) und dem Bidurochinon von R. Rügheimer und M. Hankel[2]) leicht die einfachen Chinone durch Destillation und die einfachen Hydrochinone durch Reduktion zurückgewonnen können.

3-Methyl-1.2-benzochinon, 

.

Das Isohomobrenzcatechin wurde nach den Angaben von L. Limpach[3]) dargestellt. Das Chinon daraus steht in seiner Beständigkeit näher dem einfachen *o*-Chinon als dem Homochinon. Die Oxydation mit Silberoxyd wird in der bekannten Weise unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Da die Chinonlösung Eindampfen nicht verträgt, isolierten wir das Oxydationsprodukt durch Vermischen der ätherischen Lösung, die keinen braunen Ton zeigen darf und rein grün tingieren muß, mit dem gleichen Volumen Petroläther und Abkühlen in der Kältemischung. Es scheiden sich dann lange, dunkelrote Prismen und Nadeln aus, oft keilförmig gerundete Formen; mitunter erhält man beim Ausfällen scharf begrenzte, dreiseitige Blättchen. Manche Präparate zersetzen sich rasch, z. B. schon beim Abwägen an der Luft. Es läßt sich daher kein Schmelzpunkt angeben. Andere Präparate, gewiß die reineren, waren haltbarer. Eine farblose Modifikation des Chinons konnte nicht beobachtet werden.

0.2226 g Sbst.: 0.5337 g CO_2, 0.1036 g H_2O.

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. » 69.06, » 5.21.

Das Isohomochinon polymerisiert sich sehr leicht beim Erwärmen oder beim längeren Stehen der völlig trocknen ätherischen Lösung. Zur Gewinnung des Dimeren verarbeitet man am besten direkt das Filtrat vom Silberschlamm. Die grüne Farbe verschwindet, und selbst in der Wärme scheiden sich die schönen, gelben Kryställchen des dimeren Produktes aus, monokline Prismen und Tafeln. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Äther fast gar nicht löslich, in Petroläther

[1]) B. **10**, 2177 [1877]; C. Liebermann und M. Ilinski, B. **18**, 3197 [1885].

[2]) B. **29**, 2176 [1896].

[3]) B. **24**, 4136 [1891]. — Die Hydrolyse des Monomethyläthers wird besser durch Kochen der Eisessiglösung mit konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure ausgeführt.

unlöslich; in Alkohol geht es beim Erwärmen leicht in Lösung, aber es wird daraus nicht mehr in Krystallen erhalten. Die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 194—195°.

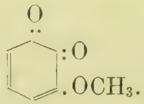
0.2050 g Sbst.: 0.5210 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$(C_7H_6O_2)_2$. Ber. C 68.83, H 4.96.
Gef. » 69.01, » 4.91.

Die dimere Verbindung gibt keine Chinonreaktionen, während das einfache Chinon darin den anderen *o*-Chinonen gleicht.

Das 4.5-Dimethyl-1.2-benzochinon

von E. Diepolder[1]) ist von den bisher dargestellten halogenfreien *o*-Benzochinonen das beständigste. Immerhin steht es an Beständigkeit hinter den *p*-Chinonen zurück, und wir erhalten es daher besser als nach der Vorschrift von Diepolder, der das Chinon in saurer Lösung mit Bichromat gewonnen hat, wenn wir das Amino-xylenol in Äther aufnehmen und die Lösung mit der sauren Bichromatlösung schütteln. Das Dimethyl-*o*-chinon ist etwas heller farbig als das *o*-Chinon und die beiden Methylchinone. Das zugehörige Brenzcatechin gab uns in Äther mit Silberoxyd eine grüne Lösung, aus der sich die hellroten Krystalle abschieden.

3-Methoxy-1.2-benzochinon, 

Der von J. Herzog und J. Pollak[2]) beschriebene 1-Methyläther des Pyrogallols (sein Siedepunkt unter 10 mm liegt bei 129°) liefert mit Silberoxyd ein nicht besonders empfindliches *o*-Chinon; die Ausbeute ist nicht gut, viel Substanz bleibt im Silberschlamm. Das Chinon krystallisiert in schief auslöschenden, rhombenförmigen Tafeln und schräg abgeschnittenen Prismen, die oft Zwillinge bilden, bei raschem Krystallisieren in feinen Nadeln. Die Farbe ist durch die Methoxylgruppe vertieft, die Krystalle sind dunkelrot und braunrot, auch das Pulver ist braunrot. Die ätherische Lösung ist tiefrot, braun tingierend. Schmp. 115—120°.

Das Methoxy-chinon ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht löslich und läßt sich aus diesem umkrystallisieren. Seine größere Beständigkeit erkennt man an seinen rot gefärbten Lösungen in Alkohol, Wasser und verdünnter Schwefelsäure, welche die Reaktionen der *o*-Chinone zeigen. Auf Hydrochinon wirkt es oxydierend.

---

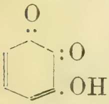
[1]) B. **42**, 2916 [1909]. [2]) M. **25**, 811 [1904].

0.1361 g Sbst.: 0.3027 g CO_2, 0.0522 g H_2O.

$C_7H_6O_3$. Ber. C 60.85, H 4.38.

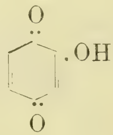
Gef. » 60.70, » 4.29.

Pyrogallol selbst hat uns in Äther mit Silberoxyd keine chinoide Lösung geliefert. Eine merkwürdige Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_4O_3$ des Oxychinons haben A. G. Perkin und A. B. Steven[1]) bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Pyrogallol erhalten. Sie schreiben ihm mit einigem Vorbehalt die Formel



zu. Es sind farblose, sehr schwer lösliche, hochschmelzende Prismen; beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Substanz in Purpurogallin. Chinonreaktionen gibt sie nicht. Es erscheint uns als unzweifelhaft, daß die interessante Verbindung nach allen Eigenschaften, namentlich in Anbetracht der Farblosigkeit und relativen Beständigkeit nicht chinoid konstituiert ist.

2-Oxy-1.4-Chinon,



.

Mit den alten Verfahren läßt sich nach J. Thiele und E. Winter[2]) zwar das Oxytoluchinon, aber nicht das Chinon des *as*-Trioxybenzols isolieren, der einfachste Vertreter einer viel untersuchten Körpergruppe. Dagegen gelingt dies sehr leicht nach der Silberoxydmethode. Es war von Interesse zu erfahren, welche von den beiden möglichen chinoiden Gruppierungen, die *o*- oder die *p*-chinoide, sich einstellt. Das Oxychinon ist nach Farbe, Beständigkeit und Neigung zur Chinhydronbildung *p*-chinoid und dem schon lang bekannten Monomethyläther[3]), dem 2-Methoxy-1.4-chinon, ähnlich, während es sich von unserem 3-Methoxy-1.2-chinon und den anderen *o*-Chinonen stark unterscheidet. Seine Konstitution unterliegt daher keinem Zweifel.

Da man bei der Oxydation mit Silberoxyd zuerst eine dunkelrote Lösung entstehen sieht, die erst weiterhin in Gelb übergeht, so könnte man vermuten, daß eine *o*-chinoide Zwischenform auftritt. Aber zu ähnlichen Farberscheinungen kommt es bei der Addition von Oxychinon an Oxyhydrochinon in den Lösungen; in der Tat läßt sich aus

---

[1]) Soc. **89**, 802 [1906]. [2]) A. **311**, 341 [1900].

[3]) O. Mühlhäuser, A. **207**, 251 [1881]; W. Will, B. **21**, 605 [1888].

den Lösungen des Oxydationsproduktes, solange sie rot sind, in der Hauptsache das Chinhydron abscheiden.

Die Oxydation des Trioxybenzols in absolut ätherischer Lösung erfordert bei einer Portion von 3 g, wofür wir 11—12 g Silberoxyd und 15 g Natriumsulfat anwandten, nur eine Viertelstunde. Die tiefgelb gewordene Lösung liefert beim Einengen bis zur beginnenden Krystallisation (1 g Oxychinon ist in ca. 85 ccm Äther löslich) und beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation (1—2 g) des Oxychinons, zu Büscheln vereinigte gelbe Prismen. Es wird aus Chloroform, worin es sich sehr leicht löst, mit Petroläther umgeschieden und aus Benzol umkrystallisiert, in welchem es heiß leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Man erhält es in schönen, scharf begrenzten, rechtwinkligen Täfelchen.

0.1923 g Sbst.: 0.4087 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.1873 g Sbst.: 0.3974 g CO_2, 0.0566 g H_2O.

$C_6H_4O_3$.	Ber.	C 58.05,	H 3.25.
	Gef.	» 57.91, 57.87,	» 3.42, 3.38.

In Aceton ist die Substanz spielend löslich; in Wasser löst sie sich leicht auf, die anfangs gelbliche Lösung wird rasch dunkel. Die wäßrige Lösung reagiert ganz schwach sauer, auf Zusatz von Alkalien wird sie dunkelrotbraun, dann schwarz. Auch in Alkohol löst sich die Substanz leicht, aber mit Braunfärbung. Die ätherische Lösung ist beständig; die krystallisierte Substanz hält sich bei Lichtabschluß mehrere Tage unverändert, dann färbt sie sich dunkel und verharzt. Sie besitzt keinen Geruch, reizt aber zum Niesen.

Das Oxychinon schmilzt nicht, sondern es bräunt sich bei 120° und wird bis 124° schwarz.

Das Chinon setzt aus verdünnter Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit; es bläut aber Guajakharzlösung nicht und bildet kein Wurstersches Rot aus Dimethylphenylendiamin. Zum Oxyhydrochinon wird es glatt reduziert, wenn wir die feingepulverte Substanz in kleinen Portionen unter heftigem Schütteln in viel schweflige Säure, die bei 0° gesättigt ist, eintragen. Die gelbe Lösung gibt an Äther das quantitativ gebildete reine Oxyhydrochinon ab; Schmp. 140°.

Vermischt man die ätherische Lösung des Chinons mit Oxyhydrochinon und dampft man ein, so scheidet sich mit den ersten Anteilen von Chinhydron noch etwas Chinon ab, dann krystallisiert das reine Chinhydron in schwarzen, grünlich glänzenden Prismen aus.

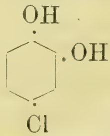
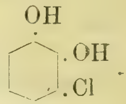
286. Richard Willstätter und Hans Eduard Müller: Über Chlorderivate des Brenzcatechins und des *o*-Chinons.

(XXVII. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

1. Chlorierung von Brenzcatechin[1]).

p- und *o*-Chlorbrenzcatechin,  und .

Nach den Untersuchungen von A. Peratoner[2]) soll bei der Chlorierung der Phenole durch Sulfurylchlorid nur *para*-Substitution erfolgen. Wir haben indessen bei der Einwirkung auf Brenzcatechin neben dem von Peratoner[3]) erhaltenen *p*-Chlorderivat stets einige Prozente des noch nicht beschriebenen *o*-Chlorbrenzcatechins beobachtet. Es ist leichter löslich und siedet niedriger als die *para*-Verbindung; man isoliert es am besten durch Umkrystallisieren des Rohprodukts der Chlorierung aus Benzol und fraktionierte Destillation des in den letzten Mutterlaugen hinterbleibenden Anteils. Da diese Isolierung Verluste bedingte, betrug unsere Ausbeute von reiner *ortho*-Verbindung nur etwa 1 % vom Ausgangsmaterial.

1 kg Brenzcatechin wurde in 2 Portionen von 500 g in je 1500 g gewöhnlichen Äthers gelöst und mit je 620 g Sulfurylchlorid behandelt, das wir unter Kühlung mit Wasser durch den Frankensteinschen Rührer einlaufen ließen. Beim Abdampfen der vereinigten Lösungen im Vakuum hinterblieben 1492 g Rohprodukt. (Ber. 1320 g für $C_6H_5O_2Cl$, 1489 g für $C_6H_5O_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$.)

Das *p*-Chlorbrenzcatechin ist schwierig ganz rein darzustellen, und es ist in den Händen der früheren Autoren nicht rein gewesen. Statt des berechneten Chlorgehaltes von 24.57 % finden Peratoner und Vitale 23.9, Jackson und Koch (siehe unten) bei einem aus der rohen Lösung von *o*-Chinon dargestellten Präparat 23.0 % Chlor. Die chlorsubstituierten Brenzcatechine verbinden sich mit Wasser zu recht beständigen Hydraten, mehrere verbinden sich ähnlich mit Eis-

---

[1]) Ausführliche Angaben enthält die Dissertation von Hans Eduard Müller: Zur Kenntnis des Brenzcatechins und des Orthochinons [1908].

[2]) Peratoner und Finocchiaro, G. **24**, I, 23 [1894]; Peratoner und Genco, G. **24**, II, 375 [1894]; Peratoner, G. **28**, I, 197 [1898].

[3]) Peratoner und Vitale, G. **28**, I, 221 [1898].

essig. Das *p*-Chlorderivat entsteht immer als Hydrat mit ½ Mol. Wasser, wenn die Chlorierung in gewöhnlichem (wasserhaltigem) Äther ausgeführt wird, und es hält das Wasser sehr hartnäckig zurück. Für die Darstellung der wasserfreien Substanz ist es daher zweckmäßig, unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit zu arbeiten.

Umkryst. aus Benzol. 0.1862 g Sbst.: 0.1755 g AgCl. — 0.2123 g Sbst.: 0.1990 g AgCl.

Umkryst. aus Benzol, dann aus Chloroform. 0.1902 g Sbst.: 0.1801 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl . ½H_2O$. Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 23.30, 23.18, 23.41.

Auch nach Umkrystallisieren aus 4 verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff) betrug der Chlorgehalt unverändert 23.4 %. Daß derselbe nicht etwa durch eine Beimischung von Brenzcatechin herabgedrückt wird, zeigte sich beim teilweisen Neutralisieren des Chlorbrenzcatechins mit Kalilauge und Ausäthern der alkalischen, dann der angesäuerten Lösung. Beide Fraktionen stimmten im Chlorgehalt von 23.3—23.5 % überein.

Entwässert wird das Chlorbrenzatechin durch wiederholte Destillation im Vakuum; die Vorläufe enthielten Hydrat, die Hauptfraktionen die wasserfreie reine Verbindung.

Hauptfraktion. 0.1829 g Sbst.: 0 1800 g AgCl.

Dieselbe, umkryst. aus ganz trocknem Benzol. 0.1876 g Sbst.: 0,1863 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.34, 24.56.

Das *p*-Chlorbrenzcatechin siedet unter 8.5 mm Druck bei 136—136.5° und unter 10.5 mm bei 139—139.5°. Es läßt sich aus Benzol und Chloroform, worin es in der Kälte ziemlich schwer, jedoch viel leichter als Brenzcatechin löslich ist, sowie aus Schwefelkohlenstoff gut umkrystallisieren; hingegen ist es in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig spielend löslich, sehr wenig löslich in kaltem Ligroin. Die Substanz bildet schuppenförmige Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert sie öfters in Prismen. Sie zeigt doppelten Schmelzpunkt. Die Krystalle schmelzen scharf bei 90—91°, nach dem Wiedererstarren aber bei 59—61°; erhitzt man dann die Schmelze über diese Temperatur hinaus, so krystallisiert sie meistens wieder und schmilzt von neuem bei 90°. Peratoner und Vitale haben als Schmp. 80—81° angegeben, Jackson und Koch 84—85°.

Mit Eisenchlorid gibt das *p*-Chlorbrenzcatechin eine smaragdgrüne Färbung, die mit Soda in dunkelrot, mit Natriumacetat in blau und mit einem Überschuß davon in rotviolett übergeht.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure dargestellt; farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem

Geruch, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Sdp. 145—147° unter 7.5 mm Druck.

0.1788 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.54. Gef. Cl 15.27.

Dibenzoat. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht die Benzoylverbindung, welche aus Äther in feinen Nädelchen vom Schmp. 96—97° krystallisiert. Sie ist in Benzol sehr leicht, in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich.

0.2053 g Sbst.: 0.0849 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. Cl 10.07. Gef. Cl 10.22.

Das *o*-Chlor-brenzcatechin destilliert unter 11 mm Druck zwischen 110° und 111°, also fast 30° niedriger wie das Isomere.

0.1547 g Sbst.: 0.1517 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.25.

Es ist in fast allen Lösungsmitteln spielend löslich, etwas weniger leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Petroläther und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Daraus scheidet sich die Verbindung in kleinen Krystallschuppen ab, die bei 46—48° schmelzen. An der Luft zerfließen sie unter Hydratbildung; die Analysen der im Vakuum destillierten wasserhaltigen Substanz stimmen für ein Halbhydrat.

Mit Eisenchlorid gibt das *o*-Chlorbrenzcatechin eine mehr blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in helles Rot umschlägt; Natriumacetat bewirkt die gleiche Farbänderung wie bei der *para*-Verbindung.

Dibenzoat. Nädelchen vom Schmp. 108—109°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Alkohol in der Kälte, sehr leicht in der Wärme.

0.1906 g Sbst.: 0.0764 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. Cl 10.07. Gef. Cl 9.91.

4.5-Dichlor-brenzcatechin[1]), $C_6H_2Cl_2(OH)_2$.

Das Ausgangsmaterial für das Dichlor-*o*-chinon gewannen wir nach Peratoner aus Brenzcatechin mit 2 Molen, aus 4-Chlorbrenzcatechin mit 1 Mol. Sulfurylchlorid[2]). Das Eindunsten der ätherischen Lösung muß bei niedriger Temperatur geschehen, da sich das

[1]) Das isomere 3.5-Dichlorbrenzatechin hat H. D. Dakin kürzlich nach seiner originellen Methode der Oxydation von Oxyaldehyden mit Hydroperoxyd erhalten (Am. **42**, 477 [1910]).

[2]) Auch bei dieser Chlorierung haben wir Nebenprodukte beobachtet, die beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge blieben; aber wir haben dieselben noch nicht untersucht.

Dichlorbrenzcatechin leicht in Lösung wie auch beim Erwärmen der festen Substanz unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt. Daher läßt sich die Substanz auch nicht im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destillieren.

Während nach Peratoner und Vitale das Dichlorbrenzcatechin bei 105—106° schmilzt, beobachten wir den Schmp. konstant bei 116—117°. Auch sonst erfordern die Angaben manche Ergänzung.

Dichlorbrenzcatechin krystallisiert, am besten aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in luftbeständigen undurchsichtigen Prismen.

0.1748 g Sbst.: 0.2791 g AgCl. — 0.1997 g Sbst.: 0.3184 g AgCl.

$C_6H_4O_2Cl_2$. Ber. Cl 39.66. Gef. Cl 39.48, 39.43.

Bei der Titration mit $^n/_{10}$-KOH reagiert die Substanz wie eine einbasische Säure, doch gibt Phenolphthalein nur einen allmählichen Umschlag mit einer rötlich-gelben Übergangsfarbe. Gegen Eisenchlorid verhält sich das Dichlorderivat wie *p*-Chlorbrenzcatechin.

Das Dichlorbrenzcatechin ist in den meisten Solventien leicht löslich, indessen weniger leicht als die Monochlorverbindungen. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Es krystallisiert daraus mit ½ Mol. Wasser in glänzenden rhomboederförmigen Krystallen, die im Vakuumexsiccator das Wasser nicht abgeben und bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung entwässert werden können.

0.1870 g Sbst.: 0.2850 g AgCl.

$C_6H_4O_2Cl_2.{}^1/_2H_2O$. Ber. Cl 37.76. Gef. Cl 37.68.

Auch mit 1 Mol. Essigsäure krystallisiert das Dichlorbrenzcatechin, wenn man die Lösung in Eisessig über Kali verdunsten läßt. Dabei entstehen fast würfelförmige Prismen, die an der Luft unter Abgabe der Essigsäure verwittern.

0.1562 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 12.44 ccm $^n/_{10}$-KOH.

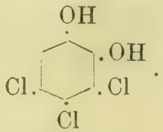
$C_6H_2Cl_2(OH)_2.C_2H_4O_2$. Ber. Äquivalentgew. 119.5. Gef. 125.0.

Dibenzoat. Glänzende, rhombenförmige Tafeln oder Prismen vom Schmp. 140—140.5°; wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

0.1835 g Sbst.: 0.1348 g AgCl.

$C_{20}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. Cl 18.34. Gef. Cl 18.17.

Aus dem 4.5-Dichlorbrenzcatechin erhielten wir durch Einwirkung der molekularen Menge von Chlor in Eisessig das von H. Cousin[1]) beschriebene Trichlorbrenzcatechin. Seine Konstitution wird dadurch bestimmt als 3.4.5-Trichlorderivat:



[1]) A. ch. [7] **13**, 480 [1898].

Der Schmelzpunkt der mit 1 Mol. H_2O krystallisierten Substanz liegt nach Cousin bei 104—105°, nach Jackson und Boswell[1]) bei 115°; wir finden ihn etwas schwankend, von der Art des Erhitzens abhängig, gewöhnlich bei 106—109°.

Tetrachlor-brenzcatechin.

Außer der von Jackson und Boswell[2]) sowie von Jackson und Mc Laurin[2]) beschriebenen Verbindung mit 1 Mol. H_2O — diese verliert über Chlorcalcium die Hälfte des Wassers, den Rest erst bei 70—80° — haben wir ein noch nicht beschriebenes Hydrat mit 3 Mol. H_2O erhalten, das besonders charakteristisch ist. Es entsteht beim Umkrystallisieren der Essigsäureverbindung oder am einfachsten beim Auflösen von Tetrachlorbrenzcatechin in Alkohol und Versetzen mit viel Wasser. Es krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 94°. Im Vakuum über Schwefelsäure wird das ganze Krystallwasser abgegeben; beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Aceton bleibt das Trihydrat unverändert, aus Benzol und Ligroin krystallisiert das wasserfreie Tetrachlorbrenzcatechin.

1.5013 g Sbst. verloren 0.2689 g. — 1.2635 g Sbst. verloren 0.2260 g.

$C_6Cl_4(OH)_2.3H_2O$. Ber. 3 H_2O 17.88. Gef. 3 H_2O 17.91, 17.89.

Tetrachlor-brenzcatechin läßt sich unter Anwendung von Phenolphthalein scharf titrieren und erfordert 1 Äquivalent Alkali. Außer den Verbindungen mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen existiert eine Verbindung mit Essigsäure, die schwerer dissoziiert als die Additionsprodukte der niedrigeren Chlorierungsstufen. Zincke und Küster[3]) haben erwähnt, daß das Tetrachlorbenzcatechin, aus Eisessig umkrystallisiert, Essigsäure enthielt. Die Verbindung entspricht der Zusammensetzung $C_6Cl_4(OH)_2.C_2H_4O_2$; sie schmilzt bei 123—124°. Sie wird sogar beim Umkrystallisieren aus Ligroin unverändert wieder erhalten; an der Luft, schneller über Ätzkali, verwittern die Krystalle.

0.1629 g Sbst.: 0.3080 g AgCl. — 0.1779 g Sbst.: 0.3351 g AgCl. — 0.1658 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 10.7 ccm, 0.1249 g erforderten 8.2 ccm $^n/_{10}$-KOH.

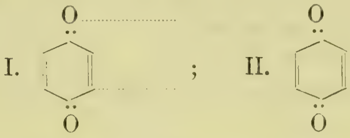
$C_6H_2O_2Cl_4.C_2H_4O_2$.	Ber. C 46.10,	Äquivalentgew.	154.
	Gef. » 46.75, 46.57,	»	155, 152.

2. Addition von Chlorwasserstoff an *o*-Chinon.

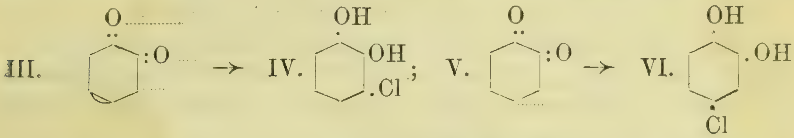
Die Reaktion des *p*-Chinons mit Chlorwasserstoff ist nicht geeignet, um über die von Thiele[4]) gegebene Formulierung des Vorgangs zu

[1]) Am. **35**, 519 [1906]. [2]) Am. **38**, 127 [1907].
[3]) B. **21**, 2729 [1888]. [4]) A. **306**, 132 [1899].

entscheiden. Denn sei es, daß nach der Annahme von Thiele die Addition in 1.4-Stellung erfolgt (Schema I), oder daß einfach die



Äthylenbindung (Schema II) gesättigt wird, es gibt eben nur ein Chlorhydrochinon. Bei dem *ortho*-Chinon läßt die Anschauung von Thiele über die Partialaffinität der Chinone die ausschließliche Bildung von *o*-Chlorbrenzcatechin bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff erwarten (III —> IV), während aus der Sättigung einer für sich



allein reagierenden Äthylenbindung *p*-Chlorbrenzcatechin hervorgehen würde (V —> VI).

Das letztere sollte auch ganz überwiegend entstehen, wenn gemäß der älteren Erklärung der Reaktion das Chinon den Chlorwasserstoff oxydieren und das entstehende Chlor auf das Brenzcatechin substituierend einwirken würde.

Der Versuch ergibt, daß aus *o*-Chinon mit Chlorwasserstoff die beiden Chlorbrenzcatechine entstehen und zwar mehr von der *ortho*-Verbindung.

C. L. Jackson und W. Koch[1]) haben bereits in der aus Brenzcatechinblei mit Jod erhaltenen Lösung *o*-Chinon durch die Reaktion mit Chlorwasserstoff nachgewiesen, aber ihre Angaben müssen vervollständigt werden. Sie vermochten als Additionsprodukt das *p*-Chlorbrenzcatechin, wenn auch nicht rein, zu isolieren; die Bildung der *ortho*-Verbindung ist ihnen entgangen.

Feingepulvertes *o*-Chinon löst sich in zweiprozentiger ätherischer Salzsäure schnell unter Entfärbung; ein Chinhydron entsteht dabei nicht. Wenn in dem für den Versuch angewandten Chinon ein wenig Polymeres enthalten war (mitunter kam dies vor), so setzte es sich als unlösliches gelbes Pulver zu Boden.

---

[1]) B. **31**, 1457 [1898]; Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **36**, Nr. 12, 197 [1900].

0.2066 g Sbst.: 0.5041 CO_2, 0.0705 g H_2O.

$(C_6H_4O_2)_x$. Ber. C 66.55, H 3.73.
Gef. » 66.53, » 3.81.

Es besaß also die Zusammensetzung des Chinons, aber es zeigte nicht seine charakteristischen Reaktionen. Wahrscheinlich war die gelbe Verbindung ein ähnliches Dimeres, wie die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen schöneren Produkte aus den homologen *o*-Chinonen.

Beim Eindampfen der salzsauren ätherischen Lösung hinterblieb das Additionsprodukt in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl. Durch wiederholtes Fraktionieren unter 10—11 mm Druck erhielten wir aus 5.7 g *o*-Chinon:

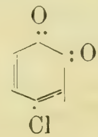
2.8 g Chlorbrenzcatechin vom Sdp. 110—111°, d. i. 37 % der Theorie,
2.1 g » » » 136—140°, » » 27 % » » .

Das höher siedende *p*-Chlorbrenzcatechin ist durch seinen Schmp. 90—91° und durch den Schmp. 96—97° seines Dibenzoylderivats identifiziert worden, die niedriger siedende *ortho*-Verbindung durch den Schmp. 46—48° und die Analyse.

0.1590 g Sbst.: 0.1575 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.49.

3. Chlorierte *o*-Chinone.

4-Chlor-*o*-chinon,  .

Th. Zincke[1]) hat in seiner grundlegenden Arbeit über die ersten *o*-Chinone das Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin in Eisessiglösung mit Salpetersäure oder mit Halogenen oxydiert; auf diese Weise lassen sich die niedriger halogenierten *o*-Chinone nicht gewinnen, da sie ähnlich wie *o*-Chinon selbst, wenn auch nicht in ganz gleichem Maße, gegen Säuren empfindlich sind.

Die Oxydation des *p*-Chlorbrenzcatechins erfordert dieselbe Vorsicht hinsichtlich der Trockenheit und Reinheit der Reagenzien wie die Bereitung des nicht substituierten *o*-Chinons. Wir oxydierten 2—3 g 4-Chlorbrenzcatechin, gelöst in 400—500 ccm absolutem Äther, unter Zusatz von Natriumsulfat mit 15 g Silberoxyd; die nach 20—30 Minuten langem Schütteln abfiltrierte Lösung zeigte ähnliche Farberscheinungen wie die von *o*-Chinon und ließ bei starkem Einengen

[1]) B. **20**, 1776 [1887].

auf dem Wasserbad leuchtend dunkelrote Tafeln auskrystallisieren. Mitunter waren den Krystallen von Chlor-*o*-chinon gelbliche Krusten beigemischt, die anscheinend aus polymerem Chinon bestanden.

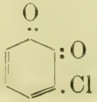
Das Chlorchinon läßt sich aus Hexan umkrystallisieren; wir erhielten es in langen, oft gekrümmten Nadeln, die in dünner Schicht hellgelb, in dicker dunkelrot erschienen.

0.2288 g Sbst.: 0.4215 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1626 g Sbst.: 0.1628 g AgCl.

$C_6H_3O_2Cl$. Ber. C 50.52, H 2.10, Cl 24.91.
Gef. » 50.24, » 2.44, » 24.75.

Das *p*-Chlor-*o*-chinon schmilzt bei ca. 78° und zersetzt sich dann vollständig. Beim Aufbewahren halten sich die Krystalle nur einen bis zwei Tage, sie werden trüb, dann braun und schwarz. Noch weniger haltbar ist die ätherische Lösung. In Wasser löst sich die Substanz beträchtlich, und man kann sie durch rasches Ausäthern unverändert isolieren; aber nach kurzer Zeit, sofort beim Erwärmen, trübt und zersetzt sich die wäßrige Lösung. Auch in Alkohol, worin sich das Chinon ziemlich leicht löst, ist es nicht beständig. Leicht löslich ist es in Aceton, sehr leicht in Äther und Benzol.

Das Chinon ist nicht merklich flüchtig, auch nicht mit Ätherdämpfen, dennoch ist ihm ein schwacher Geruch eigen, der an rohes Juglon erinnert. Die Haut wird durch die Substanz dunkelbraun gefärbt.

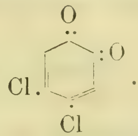
3-Chlor-*o*-chinon,  .

Das *o*-Chlorbrenzcatechin läßt sich nach dem gleichen Verfahren wie sein Isomeres und ebenso gut mit Bleisuperoxyd zum Chinon oxydieren. Wir lösten 0.25 g Substanz unter Zufügen von einem Tropfen Äther in 100 ccm niedrig siedendem Petroläther und fügten die Flüssigkeit zur petrolätherischen Suspension von 4 g entwässertem Bleisuperoxyd; nach kurzem Schütteln wurde schnell filtriert. Die hellgelbe Lösung schied nach dem Konzentrieren und starken Abkühlen Prismen ab, deren Farbe je nach der Dicke sich von hellgelb bis zu leuchtendem Rot vertiefte. Die Pulverfarbe war rötlich gelb. Die Ausbeute betrug 12%. Für die Bestimmung I diente das so auskrystallisierte, für II ein umkrystallisiertes Präparat.

0.1003 g Sbst.: 0.1849 g CO_2, 0.0214 g H_2O. — 0.1066 g Sbst.: 0.1067 g AgCl.

$C_6H_3O_2Cl$. Ber. C 50.52, H 2.10, Cl 24.91.
Gef. » 50.28, » 2.38, » 24.75.

Das *o*-Chlorchinon zeigt keinen Schmelzpunkt, es verfärbt sich bei 63° und zersetzt sich bei etwa 68°. Es ist nicht flüchtig und zeigt keinen Geruch. Es löst sich in Wasser ziemlich leicht, die Lösung zersetzt sich noch viel rascher wie die von 4-Chlorchinon. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit violetter Farbe, die in Schwarz übergeht, die *p*-Verbindung mit grüner Farbe.

4.5-Dichlor-*o*-chinon, 

Das Dichlorchinon erhält man wie die beiden Monochlorverbindungen. Die Lösung von 2—4 g Dichlorbrenzcatechin in trocknem Äther (250 ccm) wurde mit 10 g Silberoxyd zwanzig Minuten lang geschüttelt; das hellgrüne, in dicker Schicht rote Filtrat mußte im Vakuum zur Krystallisation eingeengt werden, da es beim Eindampfen auf dem Wasserbad leicht ein gelbes Umwandlungsprodukt des Chinons lieferte.

Das Dichlorchinon krystallisiert in seidenglänzenden, hellgelben bis gelbroten Prismen und flachen Tafeln; bei manchen Krystallisationen (auch der monochlorierten *o*-Chinone) war die helle Farbe auffallend, sie schien wie bei dem in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Homo-*o*-chinon auf Mischkrystalle einer farblosen und einer farbigen Form hinzudeuten.

Das Dichlor-*o*-chinon ist erheblich beständiger als die Monochlorverbindungen, die Krystalle zeigen noch nach mehreren Tagen unveränderte Farbe. Indessen gab die Titration mit schwefliger Säure nach Nietzki[1]) nur bei frischen Präparaten gute Werte.

Die Substanz schmilzt scharf bei 94°, aber sie zersetzt sich dabei und entwickelt lebhaft Chlorwasserstoff. Die Abspaltung von Salzsäure findet überhaupt leicht statt, auch in den Lösungen. Darauf mag es beruhen, daß der Chlorgehalt zu niedrig gefunden wurde.

0.1895 g Sbst.: 0.2843 g CO_2, 0.0160 H_2O. — 0.1421 g Sbst.: 0.2135 g CO_2, 0.0156 g H_2O. — 0.1076 g Sbst.: 0.1682 g AgCl. — 0.1873 g Sbst.: 0.2975 g AgCl.

$C_6H_2O_2Cl_2$.	Ber.	C 40.68,	H 1.13,	Cl 40.11.
	Gef.	» 40.92, 40.98,	» 0.94, 1.23,	» 38.65, 39.28.

Das Dichlorchinon bläut Guajaktinktur und wirkt sofort auf angesäuertes Jodkalium, es verpufft mit Phenylhydrazin. In Wasser und in Alkohol löst es sich beträchtlich mit gelber Farbe, die Lösungen sind nicht haltbar. In Benzol zerfließen die Krystalle.

[1]) A. **215**, 128 [1882].

Bei den halogenfreien und bei den monochlorierten *o*-Chinonen ist Chinhydronbildung[1]) nicht beobachtet worden. Hingegen gibt das Dichlor-*o*-chinon mit dem zugehörigen Brenzcatechin ein Chinhydron, das sofort auskrystallisiert, wenn man die gesättigten benzolischen Lösungen der Komponenten vermischt; in ätherischer Lösung verbinden sich dieselben nicht.

Das Chinhydron bildet metallglänzende schwarze Prismen, die oft sichelförmig gebogen sind. Durch Äther wird es zerlegt; in Benzol löst es sich sehr wenig und zwar mit grünlich gelber Farbe, mit ähnlicher Farbe in Wasser. Das *o*-Chinhydron verändert sich leicht, indem seine Komponenten sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff kondensieren. Bei 85° zersetzt sich die Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe.

0.1329 g und 0.1513 g Sbst. erforderten schweflige Säure entsprechend 7.20 und 8.22 ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung. Für $C_{12}H_6O_4Cl_4$ wurden statt berechneter 2 Atome Wasserstoff verbraucht 1.93 und 1.93 Atome Wasserstoff.

0.1687 g Sbst.: 0.2518 g CO_2, 0.0259 g H_2O.

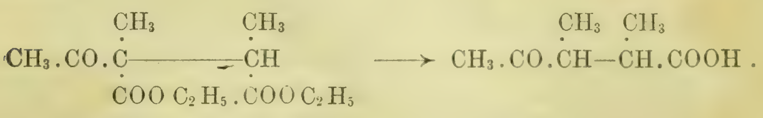
$C_{12}H_6O_4Cl_4$. Ber. C 40.45, H 1.68.
Gef. » 40.71, » 1.71.

287. Richard Willstätter und Alessandro Brossa: Über α-β-Dimethyllävulinsäure.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Für den Vergleich mit Verbindungen, die beim Abbau des Phytols entstehen, war es erforderlich, die noch nicht dargestellte α-β-Dimethyllävulinsäure kennen zu lernen. Wir haben sie nach dem Vorbild anderer Alphyllävulinsäuren[2]) durch die Ketonspaltung des entsprechenden Dimethyl-acetbernsteinsäureesters gewonnen:



---

[1]) Nur bei den perhalogenierten *o*-Chinonen liegen schon Beobachtungen über Chinhydronbildung vor, nämlich beim Tetrabrom-*o*-chinon von Th. Zincke (B. **20**, 1778 [1887]), bei der Chlorverbindung von C. L. Jackson und P. W. Carleton (Am. **39**, 493 [1908]).

[2]) α- und β-Methyllävulinsäure s. C. Bischoff, A. **206**, 319, 331 [1881].

α-β-Dimethyl-acetbernsteinsäure-dimethylester, $C_{10}H_{16}O_5$.

In das molekulare Gemisch von α-Brom-propionsäure-methylester und Methyl-acetessigsäure-methylester wurde die Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol allmählich in einzelnen Portionen eingetragen; nach drei Stunden langem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion annähernd neutral. Die angewandten Methylester sind in den Reaktionsprodukten durch die Wirkung des Natriumäthylats zum Teil in Äthylverbindungen umgeestert. Bei der Fraktionierung im Vakuum wurde ein sehr beträchtlicher Vorlauf abgetrennt. Darin war hauptsächlich α-β-Dimethylbernsteinsäureester, bei 97—108° unter 13 mm Druck siedend, enthalten. Seine Bildung beruht auf der von W. Dieckmann[1]) bei den Alkylacetessigestern beobachteten alkoholytischen Spaltung des Dimethylacetbernsteinsäureesters.

Äthylester, $C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.35, H 8.99.
Methylester, $C_8H_{14}O_4$. » » 55.12, » 8.11.
Gef. » 58.56, 58.15, » 8.87, 8.85.

Die Verseifung dieses Vorlaufs lieferte die zwei stereoisomeren symm. Dimetylbernsteinsäuren.

Die Hauptfraktion destillierte unter 10 mm Druck bei 137—140°; sie bestand aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylester der Dimethylacetbernsteinsäure. Die Ausbeute betrug ein Drittel der Theorie.

0.1833 g Sbst.: 0.3910 g CO_2, 0.1338 g H_2O.
Äthylester, $C_{12}H_{20}O_5$. Ber. C 58.98, H 8.26.
Methylester, $C_{10}H_{16}O_5$. » » 55.55, » 7.46.
Gef. » 58.18, » 8.16.

Der reine Methylester entstand aus den gleichen Komponenten mit Hilfe von Natriummethylat in viel schlechterer Ausbeute. $D_4^0 = 1.157$.

0.1670 g Sbst.: 0.3417 g CO_2, 0.1130 g H_2O.
$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.55, H 7.46.
Gef. » 55.80, » 7.57.

α-β-Dimethyl-lävulinsäure, $C_7H_{12}O_3$.

Die Spaltung des Acetylbernsteinsäureesters mit Salzsäure, welche nach Bischoff für die Gewinnung der Methyllävulinsäuren den Vorzug verdient, ist ungeeignet bei der Dimethylverbindung, da diese viel leichter, nämlich schon beim Kochen in saurer Lösung, zum großen Teile in ihr Anhydrid übergeht. Hingegen wird α-β-Dimethyl-

---

[1]) B. **33**, 2670 [1900]; W. Dieckmann und A. Kron, B. **41**, 1260 [1908].

lävulinsäure gut erhalten durch Kochen des Acetylbernsteinsäureesters mit dem doppelten Gewicht $Ba(OH)_2.8H_2O$ in Form von 8-prozentiger Lösung. Die Kohlensäureabspaltung fanden wir schon nach einigen Stunden beendigt, während Bischoff acht Tage mit Baryt erhitzt hat. Durch die Nebenreaktion der Säurespaltung entstand etwas Dimethylbernsteinsäure, von der die Lävulinsäure schwierig vollkommen zu befreien ist. Bei langem Stehen der Chloroformlösung des isolierten Reaktionsproduktes in der Kälte krystallisierte die Parasäure zum großen Teile aus, noch etwas mehr Dimethylbernsteinsäure blieb bei sorgfältigem Fraktionieren im Vakuum im Kolben zurück. Dabei wurde die Anhydrisierung der Lävulinsäure nur vermieden, wenn man die Destillation unter niedrigem Druck vornahm, z. B. unter 3 bis 5 mm.

Die Dimethyl-lävulinsäure ging unter 5 mm Druck bei langsamer Destillation schon bei 120° über, sie siedet unter 12 mm Druck bei 145° als ein farbloses, dickflüssiges, sauer reagierendes Öl. Mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar, in Petroläther sehr schwer löslich. $D_4^0 = 1.112$.

Die Analyse und namentlich die Titration mehrerer Darstellungen gab keine scharfen Zahlen, wie auch für die zwei Methyllävulinsäuren nur unbefriedigende Analysen veröffentlicht worden sind. Das zu niedrig gefundene Äquivalentgewicht läßt vermuten, daß die Dimethyllävulinsäure noch eine Beimischung der Dimethyl-bernsteinsäure enthält.

0.1835 g Sbst.: 0.3885 g CO_2, 0.1350 g H_2O. — 0.2095 g Sbst.: 0.4425 g CO_2, 0.1542 g H_2O. — 0.2445 g Sbst.: 0.5153 g CO_2, 0.1810 g H_2O. — 0.1995 g Sbst.: 0.4205 g CO_2, 0.1465 g H_2O.

$C_7H_{12}O_3$.	Ber.	C 58.29,	H 8.41,
	Gef.	» 57.74, 57.60, 57.48, 57.49,	» 8.23, 8.23, 8.28, 8.21.

0.1130 g, 0.1457 g, 0.1422 g Sbst. erforderten 8.25, 10.85, 10.36 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$ anstatt ber. 7.85, 10.12, 9.86 ccm.

Das Bariumsalz der Dimethyllävulinsäure ist sirupös; die neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat in geringer Ausbeute einen flockigen Niederschlag, dessen Silbergehalt viel höher ist als nach der Theorie für das Silbersalz.

Mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung liefert die Säure eine ölige Fällung. Von Essigsäureanhydrid wird die Lävulinsäure beim Stehen in der Kälte in ein öliges, in Wasser unlösliches Acetylderivat verwandelt.

Äthylester. Durch Einwirkung von 5-proz. alkoholischer Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Dünnflüssig, in Wasser unlöslich. Sdp. unter 9 mm Druck 90°. $D_4^0 = 0.999$.

0.1825 g Sbst.: 0.4195 g CO_2, 0.1537 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 62.69, » 9.42.

p-Nitrophenylhydrazon der Säure. Läßt sich aus Toluol, worin es warm leicht, kalt schwer löslich ist, gut umkrystallisieren und bildet gelbe, gerundet rhombenförmige Täfelchen, die nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 121—123° unter beginnender Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1910 g Sbst.: 26.4 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 15.08. Gef. N 15.01.

Anhydrid der α-β-Dimethyl-lävulinsäure (Dimethyl-angelicalacton), $C_7H_{10}O_2$.

Die Säure anhydrisiert sich sehr leicht schon beim Erhitzen mit Mineralsäure und auch bei der Destillation. Das Lacton, durch Waschen mit Sodalösung gereinigt, ist eine leichtbewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit, in Wasser sehr schwer löslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Gegen Permanganat ist es unbeständig, aber es entfärbt nicht Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Sdp. 114° unter ca. 16 mm, 235—237° unter 727 mm Druck. $D_4^0 = 1.084$.

0.1580 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.1195 g H_2O. — 0.1935 g Sbst.: 0.4702 g CO_2, 0.1400 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 66.67, H 7.92.
Gef. » 66.27, 66.41, » 8.10, 8.31.

---

288. H. Staudinger und O. Kupfer: Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bekanntlich sind bisher nur solche Derivate des Methylens erhalten worden, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem anderen Element, oder auch mit einem Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist; so Kohlenoxyd, Blausäure, die Isonitrile und Knallsäure[1]); endlich die Acetyliden-Derivate[2]). Dagegen waren trotz vieler Versuche bisher keine Körper isoliert, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit zwei anderen Elementen, oder auch mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden

[1]) Nef, A. **270**, 267 und folgende Arbeiten.

[2]) Nef, A. **298**, 202; ferner C. **1907**, I, 232.

ist. So ist z. B. weder Methylen und Dichlormethylen, noch Dimethylmethylen und Diphenylmethylen bisher erhalten worden, wenn auch häufig Methylen-Derivate als Zwischenprodukte anzunehmen sind[1]).

Wir versuchten, zu Methylen-Derivaten dadurch zu gelangen, daß wir verdünnte Dämpfe von verschiedenen Substanzen (bei 15—20 mm Druck) mittels einer durch elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Platinspirale erhitzten und die heißen Dämpfe rasch auf —20° oder —80° abkühlten[2]). Wir hatten dabei die Hoffnung, die event. bei höherer Temperatur entstandenen Methylen-Derivate bei dieser Versuchsanordnung auch bei niederer Temperatur fassen zu können.

So sollte das Tetrachlor-äthylen durch Dissoziation in Dichlormethylen, das Tetraphenyl-äthylen in Diphenylmethylen zerfallen. Letzterer Körper ist bei der hohen Temperatur recht beständig, das Tetrachloräthylen zerfällt dagegen, teilweise unter Chlorabspaltung, und wir konnten Hexachloräthan unter den Reaktionsprodukten nachweisen[3]).

Methylen-Derivate wurden also in beiden Fällen nicht erhalten; es ist dies auffallend, weil das doppelmolekulare Kohlenoxyd nach den bisherigen Untersuchungen zu schließen, nicht existiert, sondern bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd dissoziiert.

$H_2C = CH_2$ $(C_6H_5)_2C = C(C_6H_5)_2$ $Cl_2C = CCl_2$	beständig, dissoziiert nicht in:	$H_2C + CH_2$ $(C_6H_5)_2C + C(C_6H_5)_2$ $Cl_2C + CCl_2$
$O = C = C = O$	unbeständig, zerfällt in:	$O = C + C = O$.

Weiter versuchten wir, aus Benzylchlorid und Benzalchlorid Salzsäure abzuspalten: Versuche, die früher schon in ganz ähnlicher Weise von Löb[3]) angestellt worden sind. Wir erhielten auch unter unseren Versuchsbedingungen, entsprechend den Resultaten von Löb, dimolekulare Polymerisationsprodukte der primär entstehenden Methylen-Derivate: aus dem Benzylchlorid Stilben und aus dem Benzalchlorid das Tolandichlorid. Ebenso wurde aus Diphenylchlormethan, dessen Zersetzung schon früher von Engler[4]) einer Untersuchung unterzogen war, nicht Diphenylmethylen, sondern sein Polymerisationsprodukt, das Tetraphenyl-äthylen, erhalten.

Aus Orthoameisensäureester sollte man durch Alkoholabspaltung das Dimethoxymethylen erhalten, einen Körper, der zu Kohlenoxyd in demselben Verhältnis stände, wie ein Acetal zu einem Aldehyd. Während aber der Ameisensäureester sehr leicht zerfällt, ist der Ortho-

---

[1]) Vergl. Nef l. c.; ferner Thiele, A. **302**, 245.

[2]) Vergl. nachstehende Arbeit von H. Staudinger und H. W. Klever.

[3]) Löb, Z. El. Ch. **7**, 903 u. f.; B. **36**, 3059 [1903].

[4]) Engler und Bethge, B. **7**, 1128 [1874].

ameisensäureester beständig und wird nicht unter den Versuchsbedingungen zersetzt.

$$\begin{matrix}H\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C:O \quad \text{zerfällt in} \quad \begin{matrix}H\\ \cdot \\CH_3O\end{matrix} + >C:O$$

$$\begin{matrix}H\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} \quad \text{zerfällt nicht in} \quad \begin{matrix}H\\ \cdot \\CH_3O\end{matrix} + >C<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}.$$

Bei allen diesen Versuchen wurden also entsprechend den bisherigen Resultaten die einfachen Methylen-Derivate nicht erhalten, sondern, wenn sie primär entstehen, so werden sie durch Polymerisation in Äthylen-Derivate oder durch Additionsreaktionen in Methan-Derivate übergeführt. Auf derartige Umsetzungen von Methylen-Derivaten hat Nef eine größere Anzahl von organischen Reaktionen zurückzuführen versucht.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurden einige der Nefschen Ansichten einer Prüfung unterzogen; so z. B. die über die Zersetzung der Benzilsäure, wobei primär Diphenylmethylen auftreten soll. Es wurde nachgewiesen, daß nicht dieses, sondern Diphenylketen entsteht[1]). Ebenso kann die Benzoinbildung nicht auf eine Methylenreaktion[2]) zurückgeführt werden, wie eine Untersuchung zeigte, über die der eine von uns gemeinsam mit Hrn. Hene berichten wird.

Eine sehr interessante Beobachtung über die Chemie des Methylens ist von Schroeter gemacht worden[3]), der nachwies, daß das Zersetzungsprodukt des Azibenzils, das Phenyl-benzoylmethylen, sich in Diphenylketen umlagert.

Es bestand nun die Möglichkeit, durch Zersetzen eines Azomethylen-Derivates, dessen Methylen-Derivat infolge seiner Konstitution nicht umlagerungsfähig wäre, zu einem beständigen Methylen-Derivat zu gelangen. Nach den Untersuchungen von Curtius und seinen Schülern[4]) können aus den gewöhnlichen Ketonen Azomethylen-Derivate nicht gewonnen werden. Bei dem Fluorenon aber konnte durch Einwirkung von Hydrazin und Oxydation des vermeintlichen Hydrazifluorenons ein Diphenyl-azomethylen erhalten werden, dessen Konstitution völlig der des Phenyl-benzoyl-azomethylens entspricht.

$$(C_6H_4)_2C<\!\!\begin{matrix}NH\\ \cdot \\NH\end{matrix} \longrightarrow (C_6H_4)_2C<\!\!\begin{matrix}N\\ \because \\N\end{matrix}, \qquad \begin{matrix}C_6H_5C<\!\!\begin{matrix}N\\ \because \\N\end{matrix}.\\ | \\ C_6H_5C:O\end{matrix}$$

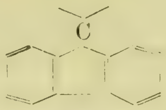
---

1) B. **44**, 543 [1911]. 2) Nef, A. **298**, 312.

3) Schroeter, B. **42**, 2345 [1909].

4) Curtius und Thun, J. pr. [2] **44**, 161; Curtius und Kastner, J. pr. [2] **83**, 215.

Die Zersetzung dieses Azo-Derivates sollte Diphenylenmethylen liefern, ein Methylen-Derivat, das sich nicht umlagern kann, und das infolge der eigentümlichen Bindung seines Kohlenstoffatoms beständig sein könnte.



Es ist dies aber nicht der Fall, sondern man erhält auch hier das Polymerisationsprodukt, den Graebeschen Kohlenwasserstoff, und es wird über diese Reaktion in der nächsten Arbeit noch weiter berichtet.

Soweit waren die Untersuchungen abgeschlossen, als die Publikation Wielands[1]) über das Hydrazon des Fluorenons und seine Oxydation zu einem Ketazin erschien. Die Ergebnisse dieser Arbeit und unsere Resultate waren mit den früheren Ansichten über die Konstitution der Hydrazin-Einwirkungsprodukte nicht völlig vereinbar, und deshalb wurden diese in einzelnen Punkten einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebnisse den Inhalt der folgenden Mitteilung bilden.

---

289. H. Staudinger und O. Kupfer: Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bald nach der Entdeckung des Hydrazins haben Curtius und seine Mitarbeiter die wichtigen Reaktionen dieses Körpers mit carbonylhaltigen Verbindungen aufgefunden und eingehend untersucht; zu einer Zeit, wo Hydrazin noch ein sehr wertvolles und schwer zugängliches Reagens darstellte. Aus gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen erhielten sie als Einwirkungsprodukte primär Hydrazone, die aber in den meisten Fällen unbeständig sind, und mehr oder weniger leicht mit einem weiteren Molekül der carbonyl-haltigen Verbindung unter Ketazin-Bildung reagieren.

Von diesen normalen Hydrazonen unterschieden sich die Reaktionsprodukte aus Hydrazin und Benzil, sowie aus α-Ketonsäureestern[2]);

---

[1]) Wieland, A. **381**, 231.

[2]) Th. Curtius und Thun, J. pr. [2] **44**, 161; Curtius und Lang, J. pr. [2] **44**, 544; vergl. ferner B. **22**, 2161 [1889]; **23**, 3036 [1890]; Curtius und Kastner, J. pr. [2] **83**, 215.

sie sind mit Aldehyden wenig kondensationsfähig und deshalb nicht oder nur schwer in Ketazine[1]) überzuführen. Beim Erhitzen werden sie unter Stickstoff-Abspaltung zersetzt, und das Hydrazin-Einwirkungsprodukt des Benzils geht dabei in Desoxy-benzoin über, während aus den analogen Produkten aus Benzaldehyd und Benzophenon z. B. sich dabei Ketazine bilden[2]). Endlich verhielten sich auch diese anders reagierenden Körper bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd verschieden; sie lieferten dabei Derivate des Azomethylens, die relativ viel beständiger waren, als die sehr zersetzlichen Oxydationsprodukte des Benzalhydrazons und Benzophenonhydrazons, die als Tetrazon-Derivate[1]) aufgefaßt wurden.

Dieses abweichende Verhalten führte dazu, den neuen Derivaten eine andere Konstitution zuzuerteilen, nämlich die von Hydrazimethylen-Derivaten; und auf Grund dieser Formulierung ließ sich gerade die Oxydation zu Azo-Derivaten leicht verstehen. Es wurden immerhin auch eine Reihe anderer Reaktionen beobachtet, die zu Zweifeln an der unterschiedlichen Formulierung der Hydrazin-Derivate Anlaß gaben[3]).

Durch Versuche, die, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, anfänglich einen anderen Zweck verfolgten, kamen wir dazu, uns mit den Hydrazin-Derivaten zu beschäftigen, und da man jetzt bei der leichten Zugänglichkeit des Hydrazins dank dem Raschigschen Verfahren in der Lage ist, verschwenderischer mit diesem früher so kostbaren Körper umzugehen, und umfangreichere Versuche vorzunehmen, so führten sie zu einigen neuen Beobachtungen, die im Folgenden kurz mitgeteilt werden sollen.

Um den wesentlichen Punkt unserer Untersuchungen hervorzuheben, so kommen wir zu dem Resultat, daß die Hydrazin-Einwirkungsprodukte aus den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen sowie dem Benzil und den α-Ketonestern alle einheitlich konstituiert sind, und daß zu einer unterschiedlichen Formulierung derselben kein Grund mehr vorhanden ist. Denn es ergab sich, daß die besprochenen Unterschiede zum Teil nicht in dem Maße bestehen, zum Teil sich in einfacher Weise erklären lassen.

---

[1]) Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 217.

[2]) Th. Curtius und F. Rauterberg, J. pr. [2] 44, 192.

[3]) Vergl. Curtius und Thun, Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Isatin, J. pr. [2] 44, 167; ferner Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 218; Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 203; Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 551.

Die Hydrazin-Einwirkungsprodukte müßten danach alle entweder Hydrazone sein, deren Bildung Gleichung I wiedergibt; bei dieser Formulierung entsprächen sie den Phenylhydrazonen:

$$\text{I.}\quad {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C=O + NH_2.NH_2 = {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C\!<^{OH}_{N\,H\,NH_2}$$

$$= {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C=N.NH_2 + H_2O.$$

Ist diese Formulierung zutreffend, so wären die Formeln der Derivate des Benzils und der α-Ketonester zu korrigieren[1]). Oder alle Hydrazin-Einwirkungsprodukte leiten sich von dem Hydrazimethylen ab und entstehen dadurch, daß bei dem primären Anlagerungsprodukt das β-Wasserstoffatom des Hydrazins in Reaktion tritt.

$$\text{II.}\quad {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C=O + NH_2.NH_2 = {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C\!<^{OH}_{NH\,NH\,H}$$

$$= {}^{R_1}_{R_2}\!\!>C\!<\begin{array}{l}NH\\ \vert\\ NH\end{array} + H_2O.$$

In diesem Falle wäre die Formulierung fast aller Reaktionsprodukte umzuändern. Definitiv läßt sich also nach den bisherigen Versuchen diese Frage noch nicht entscheiden und vorläufig möchten wir im Folgenden nur zeigen, daß die verschiedenen Reaktionen durch eine einzige der beiden möglichen Formulierungen erklärt werden können.

I. Über Azomethylen-Derivate.

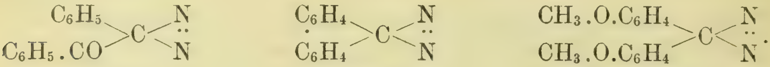
Anlaß zu der verschiedenen Formulierung der Hydrazin-Einwirkungsprodukte gab seinerzeit vor allen Dingen ihr unterschiedliches Verhalten bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd. Nach unseren Versuchen zu schließen, bestehen aber dabei keine Unterschiede; sondern alle Hydrazin-Derivate, sowohl die des Benzaldehyds und Benzophenons, wie die des Benzils und der α-Ketonester werden durch Oxydation in monomolekulare Azomethylen-Derivate übergeführt, die sich allerdings durch ihre Beständigkeit und die Art ihres Zerfalls unterscheiden. Dimolekulare Tetrazokörper, wie sie Curtius als Oxydationsprodukte z. B. des Diphenyl-methylen-hydrazins annahm, bestimmt durch den leichten Übergang dieser Produkte in Ketazine, bilden sich nicht.

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C=N.NH_2\\(C_6H_5)_2C=N.NH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C=N.N\\(C_6H_5)_2C=N.\ddot{N}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:N\\(C_6H_5)_2C:\dot{N}\end{array} + N_2.$$

---

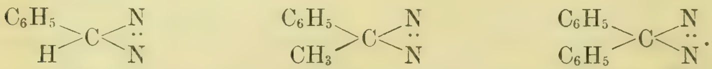
[1]) Das Gleiche gilt dann für die Hydraziessigsäure; Curtius und Jay, B. **27**, 775 [1894] und Hantzsch und Lehmann, B. **33**, 3680 [1900].

Oxydiert man nämlich statt des Benzophenonhydrazons das Fluorenonhydrazon, so erhält man ein gut krystallisiertes, recht beständiges Oxydationsprodukt, das in Aussehen und Eigenschaften dem Phenylbenzoyl-azomethylen gleicht. Ebenso liefert Dimethoxy-benzophenonhydrazon ein der Untersuchung zugängliches Oxydationsprodukt. Beide Körper sind monomolekular und sind demnach Derivate des Azomethylens.



Phenyl-benzoyl-azomethylen — Diphenylen-azomethylen — Dimethoxydiphenyl-azomethylen

Von den Oxydationsprodukten des Benzalhydrazons, des Acetophenonhydrazons und Benzophenonhydrazons wurden zwar keine neuen Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes gemacht; da sie aber in ihren Reaktionen den genannten nahestehenden Derivaten gleichen, so ist auch für sie folgende monomolekulare Konstitution anzunehmen:



Es sind somit eine größere Anzahl einfacher Derivate des Azomethylens (Diazomethans) bekannt[1]). Bei einem Vergleich derselben sieht man, daß ihre Reaktionsfähigkeit sich je nach den Substituenten stark ändert. So sind die einzelnen Azomethylene ganz verschieden beständig. Während das einfache Azomethylen, hauptsächlich aber der Azomethylencarbonester (Diazoessigester) relativ beständig ist, ist das Phenyl-, das Phenylmethylazomethylen[2]) und das Diphenylazomethylen äußerst unbeständig. Das Diphenylenazomethylen gehört dagegen wieder zu den haltbaren Verbindungen.

Weiter führt die Zersetzung der Azomethylen-Verbindungen zu ganz verschiedenartigen Körpern: entweder zu stickstofffreien, oder aber zu stickstoffhaltigen. Die Bildung ersterer Körper erklärt sich so, daß durch Stickstoff-Abspaltung primär Methylen-Derivate ent-

[1]) Was die Farbe der Azomethylen-Derivate betrifft, so wird sie, wie zu erwarten war, durch Eintritt von aromatischen Resten in das Azomethylen stark vertieft. Azomethylen und Azomethylencarbonester sind gelb, die aromatischen Azomethylene dagegen tief rot. Durch Eintritt von Methoxy-Gruppen in das Diphenylazomethylen wird seine Farbe weiter vertieft, sie wird violett.

[2]) Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] **44**, 200; Curtius und Pflug, J. pr. [2] **44**, 540 und 541.

stehen; diese können sich entweder umlagern, wie es Schroeter[1] beim Phenyl-benzoylmethylen, dem Zersetzungsprodukt des Phenylbenzoylazomethylens beobachtet hat[2]),

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}N\\ :\\N\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5CO\end{matrix}\!>\!C\!< \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C=CO,$$

oder sie können sich polymerisieren; so entsteht aus dem Diazoessigester, wenigstens intermediär, Fumarester[3]); ebenso geht das Diphenylenazomethylen beim Erhitzen quantitativ in den Gräbeschen Kohlenwasserstoff über[4]):

$$2(C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix}N\\ :\\N\end{matrix} \longrightarrow 2(C_6H_4)_2C\!< \longrightarrow (C_6H_4)_2C=C(C_6H_4)_2.$$

Als stickstoffhaltige Körper entstehen aus den Azomethylen-Derivaten in anderen Fällen leicht Ketazine. Zur Erklärung dieser Ketazin-Bildung kann man annehmen, daß sich an das primär entstandene Methylen-Derivat das unveränderte Azomethylen-Derivat angelagert hat; z. B.:

$$(C_6H_5)_2C\!<\!\begin{matrix}N\\ :\\N\end{matrix} + \,>\!C(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2C=N.N=C(C_6H_5)_2.$$

Man wird also immer dann Ketazine erhalten, wenn die Anlagerung des Azokörpers an das Methylen-Derivat schneller vor sich geht, als die Zersetzung des ersteren. So kann das Dimethoxydiphenylazomethylen bei tiefer Temperatur in das Ketazin, bei höherer Temperatur in das Tetramethoxy-tetraphenyläthylen, also das Polymerisationsprodukt des Methylen-Derivates übergeführt werden[5]). Bei dem

---

[1]) B. **42**, 2345 [1909].

[2]) Hierher gehört auch die Beobachtung von A. Darapsky, daß das durch Zersetzung des Diazobernsteinsäureesters entstehende Methylen-Derivat in Fumarester sich umlagert, der allerdings weiter in Reaktion tritt; B. **43**, 1095 [1910].

[3]) A. Darapsky, B. **43**, 1112 [1910].

[4]) Über die Zersetzung des Diazomethans vergl. Bamberger, B. **33**, 956, Anm. 3 [1900].

[5]) Hier könnte angenommen werden, daß die Zersetzung des Azokörpers so erfolgt, daß er primär in das Ketazin übergeht, und daß sich aus diesem bei höherer Temperatur unter Stickstoff-Abspaltung das Äthylen-Derivat bildet, eine Annahme, die deshalb möglich ist, weil Curtius und Jay, J. pr. [2] **39**, 45, festgestellt haben, daß Benzalazin durch Erhitzen in Stilben übergeht:

$$2(CH_3O.C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix}N\\ :\\N\end{matrix} \longrightarrow (CH_3O.C_6H_4)_2C=N.N=C(C_6H_4.OCH_3)_2$$
$$+ N_2 \longrightarrow (CH_3O.C_6H_4)_2C=C(C_6H_4.OCH_3)_2 + N_2.$$

Die Reaktion kann aber nicht so erklärt werden. Denn das Ketazin des Dimethoxybenzophenons, ebenso wie das des Fluorenons ist unter Bedingungen beständig, unter denen sich aus dem Azomethylen- das Äthylen-Derivat bildet.

Diphenylazomethylen entsteht dagegen nur das Ketazin, und das Tetraphenyläthylen konnte nie beobachtet werden [1]).

Die Ketazin-Bildung erinnert nach dieser Auffassung an die Zersetzung des Diazoessigesters, bei der sich ein stickstoffhaltiger Körper, ein Pyrazolin-Derivat, durch Anlagerung des Azomethylen-Derivates an ungesättigten Fumarester bildet [2]).

Wie bei der Zersetzung, so unterscheiden sich auch bei den sonstigen Reaktionen die Azomethylen-Derivate sehr stark. Auch mit Jod werden z. B. die verschiedenartigsten Körper erhalten. Immer wirkt Jod primär so ein, daß sich aus der Azoverbindung Stickstoff abspaltet, und sich ein Methylen-Derivat bildet. Dieses kann nun entweder das Jod anlagern; so erhält man aus dem Azomethylen das Methylenjodid; aus dem Azomethylencarbonamid das Dijodacetamid [3]); aus dem Phenyl-benzoylazomethylen das Phenylbenzoyl-methylenjodid [4]). Oder das Methylen-Derivat polymerisiert sich; das Diphenylen-azomethylen geht so mit Jod in den Gräbeschen Kohlenwasserstoff über. Und endlich kann sich an das Methylen-Derivat das unveränderte Azomethylen-Derivat anlagern unter Ketazin-Bildung; dies ist bei dem Diphenyl-azomethylen der Fall, das ja, wie Curtius gezeigt hat, ganz besonders leicht in Diphenylketazin übergeht [5]).

Überhaupt lassen sich eine ganze Reihe von Umsetzungen der Azomethylene auf Reaktionen von primär entstehenden Methylen-Derivaten zurückführen [6]). Wir beobachteten so, daß das Dimethoxydiphenylazomethylen durch Sauerstoff in Dimethoxybenzophenon übergeführt wird; eine Reaktion, die als Autoxydation des Methylen-Derivates aufgefaßt werden muß. Bei dem Diphenyl-azomethylen und Diphenylen-azomethylen wurde die Reaktion nicht beobachtet.

$$2(CH_3O.C_6H_4)_2C< + O_2 = 2(CH_3O.C_6H_4)_2CO.$$

[1]) Vergl. Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] **44**, 200. Ferner geht auch das sehr unbeständige Phenylazomethylen, wie das Phenylmethylazomethylen sehr leicht in das entsprechende Ketazin über. Curtius und Pflüg, J. pr. [2] **44**, 540 und 541. Ebenso haben Angeli und Rimini, B. **27**, Ref. 590 [1894], den Diazocampher in Azocamphenon übergeführt; und nach Pechmann (B. **28**, 2374 [1895]; **29**, 2161 [1896]) verwandelt sich das diazomethandisulfonsaure Kalium in azomethandisulfonsaures Kalium.

[2]) A. Darapsky, B. **43**, 1112 [1910].

[3]) Curtius, B. **18**, 1285 [1885].

[4]) Curtius und Lang, J. pr. [2] **44**, 546.

[5]) Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] **44**, 202.

[6]) Curtius und Lang, J. pr. [2] **44**, 577; Schröter, B. **42**, 2345. Auch viele Reaktionen des einfachen Azomethylens wie des Azomethylencarbonesters können zum Teil so erklärt werden.

Charakteristisch also ist für Azomethylen-Derivate der Zerfall in Methylenderivate und Stickstoff. Da man aber diese Methylenderivate, wie z. B. das Diphenylmethylen, obwohl sie hier sich sehr leicht bilden, nie isolieren kann, so bietet dies Verhalten den besten Beleg für die Unbeständigkeit solcher Methylen-Verbindungen, deren beide Valenzen mit zwei Atomen abgesättigt sind.

Ob die neuen aromatischen Azomethylen-Derivate auch die interessante und vielseitig untersuchte Reaktionsfähigkeit des einfachen Azomethylen-carbonesters aufweisen, ob sie z. B. die Fähigkeit besitzen [1], sich an ungesättigte Körper anzulagern, darüber sind noch Untersuchungen anzustellen.

II. Über die Konstitution der Hydrazone.

Nach dem leichten Übergang der Hydrazin-Derivate in Azokörper sollte man annehmen, daß diesen die Formel eines Hydrazi-Derivates zukommt. Es war dies auch wohl für Curtius der Hauptgrund zur Aufstellung der Hydraziformel des Benzil-Derivates.

Es sollten aber dann durch Reduktion die Azo-Derivate leicht wieder in Hydrazo-Derivate überzuführen sein. Wir versuchten deshalb, das beständigste der Azo-Derivate, das Diphenylen-azomethylen in Hydrazifluorenon überzuführen, aber bisher ohne Erfolg. Geradeso ist es ja auch Curtius nicht gelungen, den Diazoessigester in den Hydraziessigester zu verwandeln [1] oder das Phenylbenzoyl-azomethylen in das Hydrazibenzil [2]:

$$R_2C\begin{matrix}\diagup NH \\ \vdots \\ \diagdown NH\end{matrix} \rightleftarrows R_2C\begin{matrix}\diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N\end{matrix} .$$

Diese Tatsache, ebenso aber auch der Umstand, daß alle sonstigen Reaktionen mit der Hydrazon-Formel leicht erklärt werden, führt dazu, diese vorzuziehen. So spricht für diese Annahme, daß die Hydrazone fast alle sehr leicht in Ketazine übergehen; ferner, daß beim Acetylieren des Benzalhydrazins ein Produkt erhalten wird, das identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Acetylhydrazin auf Benzaldehyd [3]).

Bei der anderen Formulierung — der Hydraziformel —, müßte man annehmen, daß in allen Fällen Ringsprengung des Dreirings erfolgt, eine Reaktion, die ja an und für sich nicht unwahrscheinlich

[1]) Curtius und Jay, B. **27**, 775 [1894]; J. pr. [2] **39**, 401.
[2]) Curtius und Lang, J. pr. [2] **44**, 548.
[3]) Curtius und Franzen, B. **35**, 3234 [1902].

ist[1]). Akzeptiert man dagegen die Hydrazonformel, so muß bei der Oxydation der Ringschluß erfolgen, und dieser könnte durch die weitere Annahme verständlich werden, daß die Hydrazone, wenn auch nur zu einem sehr geringen Bruchteil, sich in Azokörper umlagern, und daß diese zu den Azomethylen-Derivaten oxydiert werden:

$$R_2C:N.NH_2 \longrightarrow R_2CH.NH:NH \longrightarrow R_2C\left<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. .$$

Die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Hydrazone, z. B. gegen Benzaldehyd, die ja auch nach Curtius unterscheidend ist, läßt sich so verstehen, daß die Substituenten R_1 und R_2 die Kondensationsfähigkeit der NH_2-Gruppe stark beeinflussen; und zwar nimmt die Reaktionsfähigkeit nachstehender 3 Verbindungen, wie sich aus früheren Angaben[2]) und auch aus Reagensglasversuchen leicht erkennen läßt, in folgender Reihenfolge ab; Wasserstoff macht also im Gegensatz zur Phenyl-, hauptsächlich aber zur Benzoyl-Gruppe die NH_2-Gruppe stark reaktionsfähig:

$$\begin{array}{ll}
{}^{C_6H_5}_{H}\!>C=N.NH_2 & \text{sehr reaktionsfähig} \\
{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}\!>C=N.NH_2 & \downarrow \\
{}^{C_6H_5}_{C_6H_5.CO}\!>C=N.NH_2 & \text{wenig reaktionsfähig}
\end{array}$$

III. Verhalten der Hydrazone beim Erhitzen.

Endlich gibt das unterschiedliche Verhalten, das die Hydrazin-Derivate beim Erhitzen zeigen, keinen Anlaß zu einer doppelten Formulierung, denn es findet durch folgende Beobachtungen seine Erklärung: Alle Hydrazone zerfallen primär in Ketazine[3]). Diese Reaktion kann auf eine primäre Anlagerung eines Moleküls Hydrazon an ein zweites zurückgeführt werden:

$$\begin{matrix}NH_2.N:CR_2\\ +\\ 2\,R_2C:N.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}NH.N:CR_2\\ \vdots\\ R_2C.NH.NH_2\end{matrix} = R_2C:N.N:CR_2 + NH_2.NH_2.$$

---

[1]) Den Ketazinen die anfänglich auch von Curtius erwogene Formel eines Hydraziderivates zuzuerteilen, vergl. J. pr. [2] 44, 162, ist nach den weiteren Untersuchungen von Curtius nicht möglich. Auch das Benzoyl-isobenzalazin, J. pr. [2] 44, 181, ist demnach kein Hydrazimethylenderivat, sondern das normale Ketazin, das Phenylbenzoylmethylen-benzal-ketazin.

$$\begin{array}{l}C_6H_5.C:N.N:CH.C_6H_5\\ \quad\;\; CO.C_6H_5\end{array}$$

[2]) J. pr. [2] 44, 538, 204, 178. [3]) z. B. J. pr. [2] 44, 200.

Die Ketazine lassen sich dann weiter durch Erhitzen mit Hydrazin zu Methan-Derivaten reduzieren. Unter geeigneten Bedingungen kann auch das Hydrazin, das bei der Ketazinbildung entsteht, diese Reduktion ausüben, und man kann so aus dem Hydrazon durch Erhitzen direkt zu dem Methan-Derivat kommen:

$$R_2C:N.N:CR_2 + NH_2.NH_2 \longrightarrow 2\,R_2CH_2.$$

Es hängt also nur von den Versuchsbedingungen ab, ob man das Ketazin oder das Methan-Derivat bekommt. So kann aus dem Phenyl-benzoyl-methylenhydrazin durch Erhitzen im Vakuum, also unter Bedingungen, unter denen Hydrazin entfernt wird und nicht weiter einwirken kann, fast völlig das zugehörige Ketazin[1]) erhalten werden, während Curtius es unter anderen Bedingungen in Desoxybenzoin[2]) übergeführt hat.

Weiter lassen sich die Ketazine des Benzaldehyds, Benzophenons und Fluorenons, also die Reaktionsprodukte, die man normalerweise durch Erhitzen der Hydrazone erhält, durch Erhitzen mit Hydrazin in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überführen, in Toluol, Diphenylmethan und Fluoren. Und so können demnach die Hydrazone der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone in die entsprechenden Produkte übergeführt werden, wie das Hydrazon des Benzils[3]):

$$2\,C_6H_5.CH:N.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5.CH_3.$$

Was die Bildung der Methanderivate aus den Ketazinen betrifft, so entstehen primär durch Einwirkung von Hydrazin auf die Ketazine die anfänglichen Hydrazone zurück. Diese Reaktion ist von Curtius und Franzen[4]) eingehend untersucht. Also die Hydrazone zersetzen sich zu den Methan-Derivaten:

$$R_2C:N.N:CR_2 + NH_2.NH_2 = \begin{array}{l} R_2C.NH.N:CR_2 \\ \;\;| \\ NH.NH_2 \end{array}$$

$$= 2\,R_2C:N.NH_2 \longrightarrow 2\,R_2CH_2 + 2\,N_2.$$

---

[1]) Über eine andere Darstellung dieses Ketazins vergl. Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 215.

[2]) Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 177.

[3]) Ob sich bei der Zersetzung der Hydrazone Ketazine oder Methanderivate bilden, läßt sich bei der Kompliziertheit des Reaktionsverlaufes vorläufig nicht übersehen. So kann z. B. die Bildung des Kohlenwasserstoffes dadurch verhindert werden, daß die Hydrazone sich bei so hoher Temperatur zersetzen, daß das frei werdende Hydrazin zerfällt und deshalb nicht auf das Ketazin einwirkt; es könnte dies z. B. beim Benzophenonhydrazon der Fall sein. Oder aber die Hydrazone zerfallen so leicht in Ketazine, daß die tiefe Temperatur zur Kohlenwasserstoffbildung nicht ausreicht, wie z. B. beim Benzalhydrazin.

[4]) B. 35, 3234 [1902].

Wie diese Zersetzung verläuft, ob Stickstoff aus dem Hydrazon abgespalten wird, oder ob überschüssiges Hydrazin bei höherer Temperatur eine Reduktionswirkung auf das Hydrazon ausübt, darüber müssen noch weitere Versuche orientieren.

Die wesentliche Bedeutung der geschilderten Reaktion liegt darin, daß sie erlaubt, in einfacher Weise in Aldehyden und Ketonen die Carbonyl- in eine Methylengruppe zu verwandeln. Es ist dabei nicht nötig, die Hydrazone oder Ketazine zu isolieren, sondern man braucht nur die carbonylhaltigen Körper mit überschüssigem Hydrazin auf höhere Temperatur zu erhitzen, um sie in die entsprechenden Methanderivate überzuführen. Es sind Versuche im Gange, die prüfen sollen, ob diese Reaktion allgemeinerer Ausdehnung fähig ist; ob man z. B. die in reinem Zustand bisher kaum zugänglichen niedrig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe, die wegen ihres Vorkommens im Vorlauf des Petroleums besonderes Interesse beanspruchen, aus aliphatischen Aldehyden und Ketonen erhalten kann[1]), ebenso ob sich Ketone der Terpenreihe in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Benzil.

Erhitzt man das Hydrazon des Benzils, das nach den Angaben von Curtius und Thun[2]) gewonnen wird, zwei Stunden lang auf 240° im Vakuum von 14 mm, so zersetzt es sich zum Teil unter Gasentwicklung, wodurch das Vakuum um ein geringes vermindert wird, und es destilliert etwas Desoxybenzoin über. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts bleibt im Kolben zurück, und dieser Teil wird beim Verreiben mit Alkohol fest und krystallinisch. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 195—196° und stellt, wie die Analyse zeigt, das Bisbenzilketazin dar, das von Curtius und Blumer[3]), wie von Curtius und Kastner[4]) auf anderem Wege erhalten worden ist.

0.1841 g Sbst.: 0.5464 g CO_2, 0.0828 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 80.77, H 4.81.

Gef. » 80.94, » 4.99.

Bei zweistündigem Erhitzen auf tiefere Temperatur (180—200°) war noch ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

---

[1]) So wurden Diäthylketon und Dipropylketon in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt.

[2]) J. pr. [2] **44**, 176. [3]) J. pr. [2] **52**, 132. [4]) J. pr. [2] **83**, 227.

Nach der gewöhnlichen Methode durch Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung konnte das Ketazin aus dem Hydrazinderivat nicht erhalten werden, auch nicht bei zwölfstündigem Stehen dieser Lösung in der Kälte.

Versuche mit Fluorenon.

Um das mittlerweile von Wieland[1]) beschriebene Fluorenonhydrazon zu erhalten, wurde 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in der Wärme auf einander einwirken gelassen. Das beim Erkalten ausfallende Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149—150°.

0.1438 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

Um das Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd, das Benzal-diphenylen-methylen-ketazin, herzustellen, gibt man Benzaldehyd zur heißen, alkoholischen Lösung des Fluorenonhydrazons und kocht kurze Zeit. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Öl wird beim Reiben krystallinisch, und der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 82—84°.

0.1432 g Sbst.: 0.4464 g CO_2, 0.0659 g H_2O.

$C_{20}H_{14}N_2$. Ber. C 85.11, H 4.97.

Gef. » 85.02, » 5.11.

Um das Fluorenonhydrazon in das Ketazin des Fluorenons überzuführen, haben wir es 4 Stdn. bei 18 mm Vakuum auf 200° erhitzt. Der Kolbenrückstand wird mit heißem Alkohol versetzt, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, und das zurückbleibende Ketazin, der Hauptbestandteil, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 259°. Es ist identisch mit einem nach Wielands Verfahren dargestellten Produkt.

Erhitzt man das Ketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat 6 Stunden im Bombenrohr auf 200°, so wird es vollständig in Fluoren übergeführt. Schmp. 112—113°. Wenn man das Ketazin für sich sehr viel längere Zeit, — 16 Stunden — auf 200° erhitzt, so bleibt es unverändert. Fluoren konnte auch direkt aus Fluorenon erhalten werden durch 6-stündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Hydrazin (3 g auf 1 g Keton) auf 200°.

Diphenylen-azomethylen, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} N \\ : \\ N \end{matrix}$.

1 Mol. Fluorenonhydrazon wurde in Benzollösung mit 2 Mol. gelbem Quecksilberoxyd 48 Stunden lang auf der Schüttelmaschine

[1]) A. **381**, 231.

in der Kälte geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Benzol im Vakuum abgedunstet und die zurückbleibende feste Krystallmasse aus heißem Petroläther mehrfach umkrystallisiert. Das Azoderivat erhält man so in langen, gut ausgebildeten, tiefroten Nadeln, die bei 94—95° unzersetzt schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol ist das Azoderivat leicht löslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr verpufft der Körper; in kleinen Mengen kann er durch langsames Erhitzen ohne lebhafte Reaktion zersetzt werden. Durch Eintauchen kleiner Mengen in ein vorher erhitztes Schwefelsäurebad wurde als Zersetzungspunkt 159—160° festgestellt. In der Kälte ist der Körper beständig und zeigt auch nach monatelangem Stehen keine Veränderung.

0.1635 g Sbst.: 0.4863 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1721 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_8N_2$. Ber. C 81.25, H 4.16, N 14.58.
Gef. » 81.12, » 4.39, » 14.38.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmanns Gefrierpunktsmethode:

16.825 g Benzol: 0.2453 g Sbst.: $T_1 - T_2 = 0.401°$.

$C_{13}H_8N_2$. Ber. Mol.-Gew. 192. Gef. Mol.-Gew. 182.

Um die Zersetzungsprodukte des Azomethylenderivates zu erhalten, haben wir 2 g desselben mit 10 ccm Benzol in einem mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohr ½ Stunde lang auf 130—140° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Benzols krystallisiert der von Graebe beschriebene Kohlenwasserstoff[1]), das Dibiphenylen-äthylen aus. Schmp. 187—188°. Wenn man den Versuch in ätherischer Lösung ausführt, so erhält man den Kohlenwasserstoff direkt in sehr schön ausgebildeten Krystallen. Es eignet sich also diese Methode zur Darstellung des Graebeschen Kohlenwasserstoffs.

Kocht man das Diphenylenazomethylen in Benzollösung, so tritt keine Veränderung ein. Das Ausgangsmaterial wird wieder zurückerhalten.

Beim Zusatz von Jod zu der alkoholischen Lösung des Azoderivates tritt schon in der Kälte Gasentwicklung ein, und beim Abdunsten des Alkohols bleibt als Rückstand der Graebesche Kohlenwasserstoff. Beim Arbeiten in der Wärme verläuft der Versuch ebenso. Das Ketazin des Fluorenons wurde nie beobachtet[2]).

---

[1]) A. **291**, 2.

[2]) Die Hydrazone lassen sich durch Jod direkt in Ketazine überführen: Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] **44**, 198; Wieland, A. **381**, 231. Diese Reaktion könnte so aufgefaßt werden, daß primär bei der Oxydation das Azomethylenderivat entsteht, das dann weiter durch Jod in das Ketazin umgewandelt wird. Das Verhalten des Diphenylenazomethylens gegen Jod zeigt

Leitet man in eine kochende Xylollösung des Azokörpers trocknen Bromwasserstoff ein, so erhält man das Dibiphenylen-äthylen und nicht, wie erwartet wurde, das α-Bromfluoren[1]). Das Diphenylenmethylen scheint sich danach sehr leicht zu polymerisieren.

Schüttelt man endlich eine Benzollösung des Diphenylenazomethylens mehrere Tage mit Sauerstoff, so verändert es sich nicht und es wird kein Fluorenon erhalten. Um das Diphenylenazomethylen zu reduzieren, wurde seine ätherische Lösung nach dem Wislicenusschen Verfahren mit Aluminiumamalgam behandelt, aber ohne daß eine Reaktion eintrat. Ebenso bleibt das Azoderivat beim Stehen mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung in der Kälte unverändert. Nach 2-stündigem Kochen am Rückflußkühler wird der Graebesche Kohlenwasserstoff erhalten. Kocht man eine alkoholische Lösung des Azomethylenderivates mit Zinkstaub nach Zusatz von Natronlauge, so wird die Lösung entfärbt und als Reaktionsprodukt erhält man Fluoren.

Versuche mit Dimethoxy-benzophenon.

Das Dimethoxy-benzophenon-hydrazon entsteht bei 10-stündigem Erhitzen von 3 g Dimethoxybenzophenon mit 0.8 g Hydrazin in 10 ccm Alkohol auf 170°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in breiten tafelförmigen Krystallen. Schmp. 84—86°.

0.1318 g Sbst.: 0.3388 g CO_2, 0.0756 g H_2O. — 0.1529 g Sbst.: 14.9 ccm N (22.5°, 752.5 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.
Gef. » 70.11, » 6.37, » 10.84.

Die heiße alkoholische Lösung des Dimethoxy-benzophenonhydrazons wird auf Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd intensiv gelb. Durch Abdunsten des Alkohols erhält man das Dimethoxy-diphenyl-benzalketazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 173—174° darstellt.

0.2135 g Sbst.: 15.5 ccm N (22°, 751.5 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8.14. Gef. N 8.08.

Um das Ketazin des Dimethoxybenzophenons darzustellen, erhitzt man das Hydrazon 3 Stunden im Ölbad auf 280° bei 20 mm Druck.

---

aber, daß diese Auffassung nicht richtig sein kann, und es muß daher das Jod andersartig auf das Hydrazon einwirken und dasselbe direkt zum Ketazin oxydieren in derselben Weise, wie Curtius und Rauterberg früher die Reaktion formuliert haben.

[1]) Aus dem Diphenylazomethylen entsteht unter diesen Bedingungen Diphenylbrommethan, J. pr. [2] **44**, 203.

Der Kolbenrückstand liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, das in hellvioletten Nadeln krystallisierende Ketazin vom Schmp. 124—125°. Dasselbe Ketazin wird auch aus dem Hydrazon erhalten, wenn man es analog den Angaben von Curtius und Rauterberg[1]) mit Jod in alkoholischer Lösung oxydiert.

0.1296 g Sbst.: 0.3555 g CO_2, 0.0701 g H_2O. — 0.0991 g Sbst.: 4.75 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{30}H_{28}O_4N_2$. Ber. C 75.0, H 5.83, N 5.83.
Gef. » 74.81, » 6.01, » 5.51.

Beim Erhitzen ist das Ketazin beständig; es kann mehrere Stunden auf 200° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Durch 16-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° wird es wieder reduziert; es entsteht das Dimethoxydiphenylmethan vom Schmp. 48°[2]).

Dimethoxydiphenyl-azomethylen, $(CH_3O.C_6H_4)_2C\lt{}^{N}_{N}$.

1 Mol. Dimethoxybenzophenonhydrazon wurde in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche mit 2 Mol. gelbem Quecksilberoxyd 24 Stunden in der Kälte geschüttelt. Nach dem Wegtreiben des Benzols durch Absaugen in der Kälte schied sich nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther das Dimethoxydiphenyl-azomethylen in kleinen rhombischen, tiefviolett gefärbten Krystallen vom Schmp. 103—104° aus.

0.1623 g Sbst.: 0.4208 g CO_2, 0.0833 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.02.
Gef. » 70.71, » 5.70, » 10.92.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefrierpunktsmethode. 17.217 g Benzol: 0.2164 g Sbst.: $T_1—T_2 = 0.2615°$.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. Mol.-Gew. 254. Gef. Mol.-Gew. 240.

Beim Stehen an der Luft verändert sich das Azomethylen-Derivat sehr rasch — schon nach einem Tag — und geht in das schon beschriebene Ketazin über. Ebenso wird dieses Ketazin durch ½-stündiges Erhitzen des Azokörpers in Benzollösung erhalten.

Erhitzt man dagegen das Dimethoxydiphenyl-azomethylen in Benzollösung in einer mit Kohlensäure gefüllten Bombe 6 Stunden auf 150°, so erhält man das von Gattermann beschriebene[3]) Tetramethoxy-tetraphenyl-äthylen.

---

[1]) J. pr. [2] **44**, 198. [2]) Städel, A. **194**, 323.
[3]) B. **28**, 2874 [1895].

Schüttelt man endlich eine Benzollösung des Azomethylen-Derivates 3 Tage lang in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche, so wird die anfangs violette Lösung des Azokörpers entfärbt, und es scheidet sich beim Verdunsten des Benzols Dimethoxy-benzophenon, Schmp. 144°, aus.

Versuche mit Michlerschem Keton.

Das nach Wielands Angaben erhaltene Hydrazon des Michlerschen Ketons wird beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in Benzollösung nur langsam oxydiert. Nach 2-tägigem Schütteln war noch der größte Teil unverändert, nach 8 Tagen wurde kein Azokörper, sondern das von Wieland beschriebene Ketazin vom Schmp. 253° erhalten. Daraus ist zu schließen, daß sich der Azokörper schneller zersetzt, als er sich aus dem Hydrazon bildet.

Das Ketazin kann man ebenfalls erhalten, wenn man das Hydrazon des Michlerschen Ketons 3 Stunden auf 280° bei 14 mm Druck erhitzt. Aus dem Kolbenrückstand erhält man durch Umkrystallisieren aus Xylol die rotbraunen Krystalle des Ketazins vom Schmp. 253°.

Dieses Ketazin läßt sich durch 14-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° reduzieren und in das Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Schmp. 90—92°, überführen.

Versuche mit Benzophenon.

Benzophenon wird bei 12-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin (5 g auf 2 g Keton) auf 200° völlig in Diphenylmethan übergeführt. Unter diesen Bedingungen werden auch Benzophenonanil und Benzophenon-phenylhydrazon zu Diphenylmethan reduziert. Die drei Versuche wurden derart aufgearbeitet, daß der Inhalt der Bombenröhre mit Äther und verdünnter Salzsäure versetzt wurde; nach dem Vertreiben des Äthers hinterblieb in allen Fällen reines Diphenylmethan.

Erhitzt man reines Benzophenonhydrazon (2 g) in 4 ccm Benzol 14 Stunden auf 200°, so erhält man kein Diphenylmethan, sondern das Ausgangsmaterial zurück. Setzt man dagegen der Lösung noch 1 g Hydrazin zu, so erhält man das Diphenylmethan. Das Ketazin wird ebenfalls durch Erhitzen (2 g) in Benzollösung (4 ccm) mit Hydrazin (2 g) in das Diphenylmethan verwandelt. Daraus geht hervor, daß die Hydrazone nur durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin in die Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Das Diphenyl-azomethylen wurde nach Angabe von Curtius und Rauterberg[1]) dargestellt. Durch Erhitzen auf 150° im Bombenrohr geht es vollständig in das Ketazin über. Das Tetraphenyläthylen konnte auch dann nicht erhalten werden, als man eine Benzollösung des Azomethylens sehr rasch auf 150° erhitzte, dadurch, daß man die Bombenröhre in einen auf 150° angeheizten Bombenofen einschob. Das Ketazin ist beständig und auch durch 16-stündiges Erhitzen auf 200° nicht in das Tetraphenyläthylen überzuführen.

Bei mehrtägigem Schütteln des Diphenylazomethylens in Benzollösung mit Sauerstoff tritt keine Bildung von Benzophenon ein, das Azomethylen-Derivat bleibt vielmehr unverändert.

Versuche mit Benzaldehyd.

Erhitzt man Benzalazin (2 g) mit überschüssigem Hydrazin (5 g) 14 Stunden auf 200°, so ist es vollständig in Toluol verwandelt, das durch seinen Siedepunkt identifiziert wurde. Auch aus Benzaldehyd kann in gleicher Weise Toluol hergestellt werden. Die Reaktion verläuft nicht so, daß primär Stilben entsteht, das ja als Zersetzungsprodukt des Benzalazins bei höherer Temperatur von Curtius und Jay nachgewiesen worden ist[2]); denn einmal wird aus dem Benzalazin durch 14-stündiges Erhitzen auf 200° kein Stilben erhalten, und dann wird auch Stilben durch 14-stündiges Erhitzen mit Hydrazin auf 200° nicht in Toluol übergeführt, sondern bleibt unverändert.

---

290. H. Staudinger und H. W. Klever: Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen.

[Vorl. Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Juli 1911.)

In dem eben eingetroffenen Heft von Liebigs Annalen findet sich unter dem »Einlauf« eine Ankündigung einer Arbeit von C. Harries und K. Gottlob »über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte«, und wir werden dadurch veranlaßt, vorläufig über einige Versuche zu berichten, die uns seit einem Jahr beschäftigen.

Bei einer Reihe von Cyclobutan-Derivaten, die in den letzten Jahren als Polymerisationsprodukte der Ketene untersucht worden waren, war festgestellt worden, daß sie sich mehr oder weniger leicht

---

[1]) J. pr. [2] **44**, 200. [2]) Curtius und Jay, J. pr. [2] **39**, 45.

entpolymerisieren, also in zwei ungesättigte Körper zerfallen; demnach in dieselben Produkte, aus denen sie sich durch Polymerisation bilden [1]):

$$\begin{array}{ccc} R_2C - CR_2 & & R_2C = CR_2 \\ | \quad\quad | & \rightleftharpoons & + \\ R_2C - CR_2 & & R_2C = CR_2 \end{array} .$$

Weiter ergab sich, daß sich nicht nur Cyclobutan-Derivate ganz allgemein derart spalten, sondern daß sich überhaupt Vierringe bei höherer Temperatur in zwei ungesättigte Teile zersetzen.

Uns interessierte nun die Frage, wie sich andere mehrgliedrige Ringsysteme gegenüber Spaltungsversuchen verhielten, und wir wandten uns deshalb der Untersuchung der Terpene zu.

Schon früher war die Zersetzung des Terpentinöls bei höherer Temperatur hauptsächlich von Tilden [2]) eingehend untersucht worden, und zwar hatte dieser Autor dabei geringe Mengen Isopren erhalten, in der Hauptsache aber höher siedende Kohlenwasserstoffe. Bei weiterer Verfolgung dieser Arbeit fanden wir, daß andere Terpenkohlenwasserstoffe, wie Dipenten und Limonen weit günstigere Ausbeuten an Isopren liefern. Allerdings sind letztere immer noch gering, wenn man direkt nach dem Tildenschen Verfahren arbeitet. Man kann aber die Ausbeuten dadurch ganz bedeutend steigern, daß man die Dämpfe des Limonens resp. Dipentens in verdünntem Zustand auf hohe Temperaturen erhitzt. Dieses Verdünnen kann dadurch erreicht werden, daß man große Mengen indifferenter Gase, wie Stickstoff, beimischt oder vorteilhafter dadurch, daß man die Dämpfe durch Evakuieren verdünnt. Als einfachste Versuchsanordnung für Laboratoriumsversuche empfiehlt es sich, dieses Erhitzen durch eine mittels elektrischen Stroms zum Glühen gebrachte Metall-z. B. eine Platinspirale vorzunehmen. Wenn man unter diesen Bedingungen bei einem Druck von 20—30 mm arbeitet, so verwandelt sich das Dipenten in der Hauptsache in Isopren. Erniedrigt man den Druck noch stärker, bis auf 2—3 mm, so steigt die Ausbeute noch weiter. So wurden gleich bei den ersten Versuchen Ausbeuten von ca. 60 % erhalten [3]).

Das erhaltene Isopren ist zum Unterschied von dem nach dem früheren Verfahren hergestellten Präparat [4]) fast rein; es enthält nur

---

1) B. **44**, 521 [1911].

2) Tilden, Soc. 46, 417. M. Mokiewski, C. **1899**, I, 589. Über die Zersetzung des Terpentinöls bei höherer Temperatur vergl. ferner Schulz, B. **10**, 113 [1877].

3) Dieses Verfahren wurde am 3. September 1910 zum Patent angemeldet.

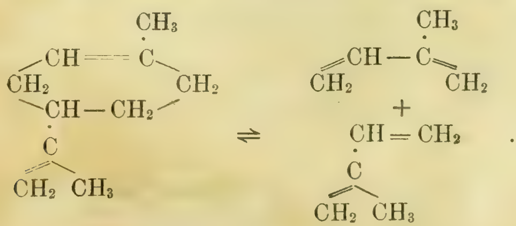
4) Nach Mokiewskis Versuchen enthielt dieses Isopren fast 50 % Trimethyläthylen.

geringe Mengen Trimethyl-äthylen, wie durch Überführung in das Isoprendibromid, sowie durch seine Umwandlung in Kautschuk festgestellt wurde. Als Nebenprodukt treten bei der Zersetzung des Limonens resp. Dipentens in geringer Menge gasförmige Bestandteile auf, wie Äthylen- und Acetylenkohlenwasserstoffe, die durch Überführen in Dibromide charakterisiert wurden, ferner flüssige Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich zwischen 100 und 150° sieden. Höher siedende Kohlenwasserstoffe, die bei dem Tildenschen Verfahren die Hauptmenge der Reaktionsprodukte darstellen, treten bei der neuen Versuchsanordnung kaum auf.

Viel geringer werden bei obiger Arbeitsweise die Ausbeuten, wenn man statt Limonen resp. Dipenten Terpentinöldämpfe zersetzt, obwohl sie sich höher stellen, als bei der früheren Arbeitsweise. Zur Erzielung einer guten Isopren-Ausbeute ist es also nötig, daß tunlichst reines Limonen resp. Dipenten zur Verwendung gelangt, denn bei den Isomeren des Dipentens, dem Terpinolen und Terpinen, ist die Spaltung zu Isopren nicht glatt möglich[1]); es lassen sich auch Camphen und Pinen nicht oder nur mit wenig günstiger Ausbeute zu Isopren zersetzen.

Diese Methode erscheint deshalb auch geeignet, die Terpenkohlenwasserstoffe von einander zu unterscheiden, und zwar gerade das schwer zu charakterisierende Terpinolen und Terpinen von Dipenten und Limonen.

Sucht man für die auffallende Tatsache die Erklärung, warum sich gerade bei Dipenten die Spaltung so glatt durchführen läßt, so dürfte eine solche in folgender Betrachtung liegen. Gerade so, wie ein Vierring aus zwei ungesättigten Verbindungen sich bilden und in zwei solche zerfallen kann, so läßt sich die Zersetzung des Dipentens als Zerfall eines Sechsringes in zwei Körper mit konjugierter Doppelbindung auffassen. Die Dipentenringbildung aus 2 Molekülen Isopren wäre dann der Bildung eines Cyclobutanringes zur Seite zu stellen:



[1]) Natürlich besteht die Möglichkeit, daß sich diese Kohlenwasserstoffe in der Wärme in Dipenten umlagern und sich so in Isopren zersetzen.

Vielleicht gelingt es hiernach, Sechsringe folgender Konstitution in nachstehender Weise zu zersetzen:

$$RCH\!<\!\begin{array}{l}CH = CH\\ CH_2 - CH_2\end{array}\!>\!CHR \rightleftharpoons RCH\!=\!\begin{array}{c}CH - CH\\ +\\ CH_2=CH_2\end{array}\!=\!CHR.$$

Schließlich könnte man die gemachten Erfahrungen auch auf die Bildung und Spaltung von Achtringen[1]) übertragen und die Bildung von Isopren aus Dimethylcyclooktadien, ebenso wie seine Polymerisation zu diesem Ring folgendermaßen formulieren:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_2 - C = CH - CH_2\\ \mid \qquad\qquad\qquad \mid\\ CH_2 - CH = C - CH_2\\ CH_3\end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l}CH_3\\ CH_2 = C - CH = CH_2.\\ +\\ CH_2 = CH - C = CH_2\\ CH_3\end{array}$$

Ferner könnte die Bildung von Dianthracen aus Anthracen und seine Zersetzung in diesen Körper auf einer analogen Schließung und Spaltung eines Achtringes beruhen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das zur Isopren-Darstellung angewandte Spaltungsverfahren sich auch auf andere Fälle vorteilhaft übertragen läßt. So kann z. B. das recht beständige Tetramethyl-diketo-cyclobutan durch Überleiten seiner verdünnten Dämpfe über eine durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachte Platinspirale so glatt in Dimethylketen übergeführt werden, daß sich diese Methode zur Darstellung von reinem Dimethylketen eignet[2]):

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C - CO\\ \qquad\;\mid \qquad \mid\\ \qquad\; CO - C(CH_3)_2\end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l}(CH_3)_2C = CO\\ \qquad\quad +\\ \qquad\; CO = C(CH_3)_2.\end{array}$$

Über diese Versuche sowie über die Darstellung von Isopren und die Untersuchung der Terpenkohlenwasserstoffe soll später ausführlich berichtet werden.

---

[1]) Harries, B. 38, 1195. Allerdings werden von Sam. Shrowder-Pickles, Soc. **1910**, 1085, Gründe dagegen geltend gemacht, daß Kautschuk ein Polymeres des Dimethylcyclooctadiens darstellt.

[2]) Nach Versuchen von Hrn. Dipl.-Ing. J. Mayer.

291. R. Weißgerber: Notiz über Benzyl-inden.

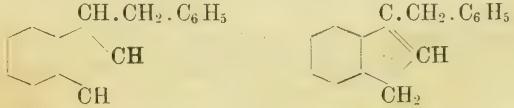
(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Bei der Beschreibung des Benzylindens im vorletzten Heft dieser »Berichte« habe ich übersehen, daß im Jahre 1906 J. Thiele bereits über die Synthese und Konstitution der Verbindung sehr bemerkenswerte Angaben gemacht hat[1]).

Die auch von mir beobachtete, erhebliche Abweichung des Siedepunktes dieser Verbindung von dem Siedepunkt des von Marckwald[2]) erhaltenen Benzylindens hat der erstgenannte Forscher dadurch aufgeklärt, daß er den Marckwaldschen Kohlenwasserstoff als Dibenzylinden erkannt hat und gleichzeitig nachwies, daß sich in dem Vorlauf des nach Marckwald erhaltenen Rohproduktes das Benzylinden findet und als dickflüssiges Öl vom Sdp. ca. 180° bei 11 mm gewonnen werden kann.

Es hat sich nun durch einen Vergleich dieses letzteren Produktes mit dem von mir aus Indennatrium erhaltenen, krystallisierten Benzylinden vom Schmp. 33—34° herausgestellt, daß beide Körper identisch sind. Das nach Marckwald-Thiele erhaltene ölige Benzylinden erstarrt — wenn aus reinem Inden der Gesellschaft für Teerverwertung bereitet — bereits in Eiswasser nahezu vollständig zu Krystallen, welche sich aus Alkohol gleichfalls in derben Tafeln oder Prismen vom Schmp. 33—34° erhalten lassen. Neben der Übereinstimmung der Schmelzpunkte hat weiterhin die Mischprobe die Identität beider Produkte ergeben, und endlich ließ sich auch das Benzylinden aus Indennatrium in gleicher Weise wie der Thielesche Kohlenwasserstoff mit Benzaldehyd zum Benzyliden-benzyl-inden vom Schmp. 137° kondensieren.

J. Thiele hat auf Grund von theoretischen Erwägungen, welche durch ein reichhaltiges, experimentelles Material gestützt wurden, dargetan, daß das Benzylinden nicht eindeutig als α-Verbindung aufgefaßt werden kann, sondern daß man vielmehr im Sinne der Formeln:



ein Oszillieren der Doppelbindung annehmen muß, und daß daher der Körper ebensowohl als α-, wie als γ-Verbindung gedacht werden kann. Diesen Ausführungen schließe ich mich vollkommen an und berichtige in diesem Sinne meine kürzlich ausgesprochene Ansicht über die Konstitution des Benzylindens. Folgerichtig wird man dann allerdings auch bei der Indencarbonsäure und deren Estern ähnliche Verhältnisse annehmen müssen.

Hrn. Prof. J. Thiele verdanke ich die Anregung für diese Erweiterung und Berichtigung meiner früheren Angaben.

[1]) A. **347**, 250 [1906]. [2]) W. Marckwald, B. **33**, 1505 [1900].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.



J. H. van 't Hoff.

Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co, Berlin

Gedächtnisfeier

für

Jacobus Henricus van 't Hoff,

veranstaltet von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft

am Sonntag, den 14. Mai 1911.

In der neuen Aula der Königlichen Universität hatte sich um 12 Uhr auf Einladung der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine zahlreiche Versammlung[1]) eingefunden. Ein treffliches, von Prof. Schulte im Hofe nach dem Leben geschaffenes Ölbild brachte den Teilnehmern die Züge J. H. van 't Hoffs, dessen Gedächtnis zu feiern es galt, in Erinnerung. Nachdem das »Requiem aeternam« von Nicolo Jomelli verklungen war, trat der Präsident der Gesellschaft, Hr. C. Liebermann, an das Rednerpult, um die folgende Ansprache zu halten:

Hochansehnliche Versammlung!

»Am 1. März d. J. hat die Wissenschaft, insonderheit die Chemie, durch den Tod

Jacobus Henricus van 't Hoffs

einen schweren Verlust erlitten. Auf der Höhe seiner Erfolge, in voller Schaffenskraft und Schaffensfreudigkeit, ist uns dieser hochbegabte, ganz der Wissenschaft ergebene, originell schöpferische und bahnbrechende Forscher durch eine tückische Krankheit vorzeitig entrissen worden. Van 't Hoffs letztwillige Anordnung, daß seine Bestattung in aller Stille erfolgen solle, hat uns bisher verhindert, unserem Schmerz um den großen Verlust, unserer Liebe und Verehrung, unserer Anerkennung der hohen Leistungen van 't Hoffs den gebührenden Ausdruck zu geben. Freunde und Fachgenossen van 't Hoffs, vor allen die Deutsche Chemische Gesellschaft, deren Ehrenmitglied er seit 1889 und deren Präsident er im Jahre 1901 gewesen ist, hielten es daher für angemessen, die heutige besondere Feier zu veranstalten«.

»Diese große und glänzende Versammlung ist heute unserer Einladung gefolgt. Die Anwesenheit von Vertretern hoher Reichs- und

---

[1]) Vergl. auch B. 44, 1404 [1911].

Staatsbehörden, des Herrn Chefs und der Räte des preußischen Unterrichtsministeriums, die Teilnahme des holländischen Herrn Gesandten, die würdige Vertretung der Universität und der Akademie der Wissenschaften, der Technischen und der übrigen Hochschulen Berlins, der städtischen Behörden, sowie mehrerer Staats- und gelehrter Institute ist wohl der beste Beweis dafür, daß unser Vorhaben ein wohlberechtigtes und vielen erwünschtes war, und gibt dieser Feier eine besondere Weihe. Ehrerbietig begrüße ich auch die hier anwesende Witwe und Familie unseres zu früh dahingeschiedenen Freundes«.

»Daß wir diese Feier, nachdem das Hofmannhaus sich dafür als zu eng erwiesen, in diesen schönen Räumen der Universität, der ja ein Teil von van 't Hoffs Wirken galt, feiern dürfen, danken wir dem freundlichen Entgegenkommen seiner Magnifizenz des Herrn Rektors der Friedrich-Wilhelms-Universität, dem ich dafür an dieser Stelle herzlichen Dank sage«.

Hochverehrte Anwesende!

»Es ist eine Gedenkfeier, keine Trauerfeier, die wir heute hier veranstalten wollen. Unser berechtigter Schmerz um den Verlust soll sich mildern und klären, indem wir dies harmonisch verlaufene, jetzt abgeschlossene Leben an uns vorüberziehen lassen. Wir wollen uns freuen an der Betrachtung der Entwicklung und Entfaltung so hoher Geistesgaben, an dem Erstreben und Erreichen so hochgesteckter wissenschaftlicher Ziele, und wir wollen mit Freuden dessen eingedenk sein, daß der, der so Großes geleistet, so lange der Unserige war«.

»Das Lebenswerk des Gefeierten getreu und lebenswarm uns vorzuführen, glaubte der Vorstand der Chemischen Gesellschaft keinem Berufeneren anvertrauen zu können als Herrn Geheimrat Prof. Wilhelm Ostwald. Fast gleichalterig mit van 't Hoff, hat er ein Menschenalter hindurch mit ihm im regsten wissenschaftlichen und innigen Freundschaftsverkehr gestanden, und auch seine besondere Fachrichtung grenzt ziemlich nahe an die van 't Hoffs. Indem ich Herrn Ostwald für die große Bereitwilligkeit danke, mit der er dem Wunsche des Vorstands nachgekommen ist und diese nicht ganz leichte Aufgabe übernommen hat, bitte ich ihn nunmehr, zu seiner Gedächtnisrede das Wort zu nehmen«.

An diese Einführungsworte schloß sich die Gedenkrede von Herrn W. Ostwald an, die in erweiterter und teilweise umgearbeiteter Wiedergabe als Nekrolog auf den folgenden Seiten abgedruckt ist.

Durch Joh. Seb. Bachs Choral: »Gib dich zufrieden« — gesungen von Mitgliedern des Königl. Opernchors unter Leitung von Prof. Rüdel — wurde die Feier geschlossen.

JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF.

Wenn nach einem zerstörenden Elementarereignisse, einem Gewittersturm, einem Erdbeben, einer Sturmflut, das erste Gefühl der Hilflosigkeit gegenüber den unwiderstehlichen Gewalten der Natur vorübergegangen ist, dann sammeln sich die Zurückgebliebenen an den Trümmern ihrer einstigen Habe, um zu ermessen, was verloren ist, und was gerettet werden konnte. Denn die Gegenwart läßt sich ihr ungeheures Recht nicht rauben: sie gestattet nicht tatenlose Trauer und widerstandslose Unterwerfung unter das Schicksal, das doch in letzter Linie ebenso als ein Naturgeschehen gewertet werden muß, wie alle die friedlich-glückliche Existenz vorher. So sind auch wir heute versammelt, um uns zu sammeln. um uns zu besinnen nach dem schneidenden Schmerz über den Verlust, den wir so lange schon hatten befürchten müssen, und an dessen Möglichkeit zu glauben sich doch keiner von uns entschließen konnte. Vergeblich sagen wir uns: das, was er der Menschheit geleistet, ist so groß und mannigfaltig, daß nicht nur sein Andenken, sondern auch seine lebendige Wirkung für unabsehbare Zeiten gesichert ist. Wir haben alle das bestimmte Gefühl, daß wir nicht nur um die Schätze trauern, die er vielleicht bei längerem Leben noch uns und vielen Geschlechtern nach uns geschenkt haben würde. Denn wir wissen: die Menschheit weiß solche Schätze auch unabhängig von der einzelnen Persönlichkeit zu finden. und wenn vielleicht auch nicht sobald ein einzelner kommen wird. dessen Hand so stark und dessen Geist so klar ist, daß er die Arbeit im Sinne und mit dem Erfolge des dahingeschiedenen Meisters wird ausführen können, so ist doch wiederum die Kraft der Gesamtmenschheit der des einzelnen stets weit überlegen, so hoch dieser auch stehen mag. Also in dem Gefühl dieses Verlustes liegt die Ursache unserer Trauer nicht, denn dieser Verlust ist wohl schwer, aber nicht unersetzlich. Sie liegt vielmehr in dem Verluste dessen begründet, was einzig und unersetzlich an dem dahingeschiedenen Freunde war. Kann das Werk auch durch andere, durch die vereinte Kraft vieler geleistet werden, so bleibt uns doch die Persönlichkeit für immer genommen, die hinter und über dem Werke stand. Und um von

dieser Persönlichkeit so viel für uns und unsere Nachfahren zu retten und zu erhalten, als sich retten und erhalten läßt, haben wir uns vereinigt. In möglichst eindringlicher Weise wollen wir uns zu vergegenwärtigen suchen, was er gewesen ist, und noch mehr, wie er gewesen ist. Und nicht nur uns, die wir seine Persönlichkeit erlebt haben, wollen wir die Erinnerung an ihn so scharf und dauernd wie möglich einprägen, auch unsern Nachfahren wollen wir versuchen, soviel von ihr zu übermitteln, als sich irgend tun läßt. Indem wir uns so an ihm und in seinem Sinne betätigen, indem wir das Eigenste seines Wesens herauszuheben suchen, werden wir auch wieder den Weg finden aus niederdrückender Trauer in den hellen Tag bewußter Arbeit.

Mir, dem das dankbar empfundene Vertrauen der Kollegen und Fachgenossen einen so wesentlichen Teil an dieser Aufgabe zugewiesen hat, drängt sich naturgemäß das Gefühl der Verantwortlichkeit für den Inhalt dieser Stunde in erster Linie auf. Ich bin mir bewußt, daß die Linien, in denen das Bild des dahingegangenen Freundes sich mir darstellt, und in denen ich es demgemäß Ihnen zeichnen werde, dazu bestimmt sind, nicht nur den heute Versammelten das allmählich abklingende Nachbild jenes großen Mannes herzustellen, sondern auch dazu, vielen, die das Glück persönlicher Berührung mit ihm nicht genossen haben, den Anteil menschlich-persönlicher Mitempfindung und Liebe zu vermitteln, in dem wir einen wesentlichen Teil seiner Dauerwirkung, seiner Unsterblichkeit erkennen. Das Gefühl dieser Verantwortlichkeit ist um so größer, als ich weiß, daß es sich hierbei gerade um den flüchtigeren, in seiner Gesamtheit unfaßbaren Anteil dieser Gestalt handelt, um das eigentlich Persönliche. Seine wissenschaftlichen Arbeiten stehen da, wie er sie der Mit- und Nachwelt bereitet hat: gerundet in der äußeren Darstellung, unerschöpflich reich in ihren inneren Konsequenzen, ein objektives Monument seines großen Geistes. Aber der Untergrund, aus dem dies alles erwachsen ist, die inneren Faktoren des Fühlens und Denkens, welche das Werk gerade so gestaltet haben, wie es nun vor uns steht, dieses eigentliche Leben eines Geistes, der um so viele Haupteslängen seine Umgebung überragt hat — alle diese geheimnisvollen Dinge aufdecken zu wollen, ist eine Aufgabe, gegenüber der es Vermessenheit scheint, an ihre Lösung nur zu denken. Und dennoch muß sie in die Hand genommen werden. Wir können ja nicht dem Sturme Halt gebieten, der zerstörend über unser Haus und unseren Garten dahinfährt, und müssen leiden, daß er Unersetzliches vernichtet. Aber nachdem er vorübergedonnert ist, wird es uns zur Pflicht, das zu sammeln und zu ordnen, was er uns noch gelassen hat, und dieser Pflicht will ich so

getreu und sorgsam nachkommen, als ich vermag. Und das Bewußtsein, daß ich nicht allein solche Arbeit zu tun und solche Verantwortung zu tragen habe, sondern daß von der erfahrenen Hand eines seiner nächsten Schüler und Freunde, der durch Heimat und Sprache in den Stand gesetzt ist, die Arbeit mit besonderem Erfolge auszuführen, eine monumentale Biographie des Meisters in Vorbereitung genommen ist, erleichtert mir wesentlich die Last der Verantwortung und ermöglicht es mir gleichzeitig, das Schwergewicht der heutigen Betrachtung nach der Seite zu verlegen, die uns allen am meisten am Herzen liegt, auf die Schilderung der inneren Persönlichkeit.

Die äußeren Lebensverhältnisse sind bereits so häufig geschildert worden, daß es nur weniger Worte bedarf, um sie in die Erinnerung zurückzurufen. Jacobus Henricus van 't Hoff ist in Rotterdam am 30. August 1850 geboren. Sein Vater war praktischer Arzt, dessen Voreltern in einem Dorfe de Grote Lindt in der Nähe von Rotterdam in angesehener Stellung ansässig gewesen waren. Seine Mutter, geborene Kolff, stammte aus einer Kaufmannsfamilie. Mir persönlich sind beide in ihrem holländisch-behaglich eingerichteten Hause, in das mich der Sohn im Jahre 1890 gelegentlich einer gemeinsamen Reise nach England eingeführt hatte, noch in guter Erinnerung: der Vater rüstig trotz seiner weißen Haare dem anstrengenden Berufe nachgehend, die Mutter gütig-hausmütterlich um unser leibliches Wohl besorgt. Beim Mittagsmahl wurde nach alter Landessitte der stattliche Braten auf der erhöhten Platte durch eine unter schweeweißer Asche glimmende Torfkohle warm erhalten.

Jacob Heinrich erhielt eine sehr sorgfältige Erziehung, die insbesondere von dem schematisierenden Einflusse des üblichen Mittelschul-Unterrichts tunlichst frei gehalten wurde. Nachdem er seine Kinderjahre teilweise bei seiner Großmutter in Middelharnis verbracht hatte, wo er den Kindergarten besuchte, brachten ihn die Eltern in Rotterdam in der Privatschule des Hrn. Delfos unter, wo ihm eine wohltuend persönliche Erziehung zuteil wurde. Demgemäß können wir auch in diesem Falle die sehr allgemeine Erscheinung beobachten, welche sich bei den künftigen großen Männern mit aller Deutlichkeit stets in der Jugend erkennen läßt, nämlich die Frühreife oder besser gesagt, die Frühzeitigkeit bestimmter Interessen und Begabungen. Wir erfahren von eifrigen Bestrebungen auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaft: neben der Aufsuchung und Sammlung von Insekten und Pflanzen sind es besonders auch chemische Experimente, die den Knaben beschäftigen, und für deren Ausführung er eine Gruppe gleichgesinnter Kameraden zu versammeln wußte. Auch zur Beschaffung der nötigen

Mittel für die Experimente, gegen deren allzuweite Ausdehnung die Mutter vermutlich sehr naheliegende Einwendungen zu erheben hatte, wußte sich der junge Chemiker besondere Wege ausfindig zu machen.

Diese ausgesprochenen Neigungen wirkten nun auch als Schutzengel über dem jungen Geist, als es sich um die Frage seiner weiteren Schulbildung handelte. Angesichts der Familientradition wurde eine juristische Ausbildung mit Hinblick auf eine spätere Tätigkeit im Verwaltungsdienste von dem vorsorglichen Vater ins Auge gefaßt, während der Sohn durchaus eine naturwissenschaftliche Entwicklung wünschte, für welche es damals kaum irgendwelche Aussicht auf einen angesehenen bürgerlichen Beruf gab. Schließlich einigten sich beide Teile auf eine Art von Mittelweg, indem der Sohn sich für die technische Hochschule bestimmte. Damit war auch die Wahl der mittleren Lehranstalt entschieden: die höhere Bürgerschule, unserer Oberrealschule vergleichbar (also ohne Latein-Unterricht), nahm den hochbegabten Schüler auf, der alsbald die Eintritts- und Übergangsprüfungen der vier unteren Klassen erledigte und (unter einiger Behinderung durch Sprachenlernen) die beiden noch ausstehenden in der vorgeschriebenen Zeit durchmachte, so daß er in seinem siebzehnten Lebensjahre als reif zur technischen Hochschule entlassen werden konnte. Das Abgangszeugnis war ihm mit der Note Eins erteilt worden; wir erkennen somit in diesem Falle nichts von dem Kampfe mit der Schule, der sonst ein selten fehlender Bestandteil der Jugenderlebnisse künftiger großer Naturforscher ist. Die Ursache ist natürlich in diesem Falle die, daß der Unterricht in der »höheren Bürgerschule« den Bedürfnissen des werdenden Naturforschers sehr viel vollkommener entsprach, als dies beim Latein-Gymnasium der Fall ist, mit dem die anderen künftigen Forscher meist zu kämpfen hatten.

So bezog er als »Technolog« in sehr jugendlichem Alter die Hochschule und widmete sich mit Eifer den vorgeschriebenen Studien. Aber nicht nur den Unterricht, auch die künftige praktische Betätigung wollte er kennen lernen. Darum machte er während der Ferien eine Kampagne als Zuckerchemiker mit. Das Ergebnis dieses Experiments war unbedingt entscheidend: auf derart stumpfsinnige Weise wollte er sich das Leben keinesfalls verderben. So lag er noch als Delfter Technolog seinem Vater an, ihm das Studium der mathematischen und Naturwissenschaften an der Universität Leiden zu gestatten. Er erhielt dies zugestanden, doch nur unter der Bedingung, daß er seine Studien in Delft vorher beendigen solle. Das ließ er sich nicht zweimal gesagt sein: binnen zwei Jahren hatte er alles erledigt, was zu leisten war, und bestand das vorgeschriebene Abgangsexamen, um nun unbehindert im offenen Wasser der Wissenschaft schwimmen zu können.

Diese zwei Delfter Jahre scheinen von äußerst konzentriertem geistigen Leben ausgefüllt gewesen zu sein. Hier absolvierte er nicht nur die vorgeschriebenen Kurse, wenn auch anscheinend in ziemlich freier Weise, sondern er erwarb sich durch das eifrige und hingebungsvolle Studium der »Philosophie positive« von Auguste Comte die Grundlagen seiner wissenschaftlichen Weltansicht, bereicherte seinen Anschauungskreis durch das Studium wissenschaftsgeschichtlicher und biographischer Werke, experimentierte sowohl in der Anstalt wie zu Hause in Chemie und Naturwissenschaften und fand daneben noch Zeit, sich mit leidenschaftlicher Hingabe der Kunst des Schreinerns zu widmen. Ob er es hierin zu hervorragenden Leistungen gebracht hat, scheint von der Geschichte nicht überliefert zu sein. Bezüglich der Experimente galt er unter seinen Studiengenossen nicht für hervorragend geschickt: ein Urteil, das auch noch später in anderen Unterrichtslaboratorien, die er besucht hatte, über ihn gefällt wurde. Die Originalität seines Denkens ist dagegen bereits damals auf das Unverkennbarste zutage getreten.

Wenn auch nach der Erledigung des Technologen-Examens die väterliche Einwilligung zum Universitätsstudium nunmehr nicht ausblieb, so entstand doch eine andere Schwierigkeit durch die vorhandenen obsoleten Bestimmungen über die Kenntnis der klassischen Sprachen für die Zulassung zur Universität. Indessen entging der werdende Forscher der Gefahr, kostbare Zeit für das zwecklose Erlernen dieser toten Idiome zu verlieren, durch ein Zusammentreffen glücklicher Umstände. Außer ihm befand sich ein anderer junger Delfter Technolog in derselben Lage, dessen anscheinend besonders einflußreicher Vater eine ministerielle Erlaubnis durchzusetzen wußte, daß solche absolvierte Technologen, welche ihre Studien auf der Universität fortzusetzen wünschten, dort ohne weitere Prüfung aufgenommen werden sollten. Wie sehr eine solche Bestimmung gerechtfertigt war, erwies sich alsbald dadurch, daß van 't Hoff das Kandidatenexamen, für welches eine dreijährige Studienzeit vorgesehen war, binnen eines Jahres mit bestem Erfolg bestand. Er war damals gerade 20 Jahre alt.

In Leiden hielt es ihn dann nicht länger; anscheinend war dem drängenden Forschergeiste, der sich eben entwickeln wollte, das Leben dort nicht lebendig genug. Er ging deshalb nach Bonn, von wo der schnell aufgegangene Stern August Kekulés mit unerhörtem Glanz über alle Lande der Chemie strahlte und deren Jüngern neue Gebiete des Denkens und Forschens beleuchtete. Hier trat er in einen Kreis enthusiastisch lebendiger junger Chemiker ein, von denen viele sich hernach einen ausgezeichneten Namen in der Wissen-

schaft gemacht haben. Den lebhafteren Fachgenossen scheint der überaus jugendliche Holländer mit seinem seltsamen Wesen und seiner anscheinenden manuellen Ungeschicklichkeit im Laboratorium nicht sonderlich imponiert zu haben; wenigstens sind mir hernach gelegentlich Ausdrücke des Erstaunens darüber zu Ohren gekommen, daß gerade dieser Mensch etwas Grundlegendes sollte gemacht haben. Indessen bearbeitete er wie jeder andere das »Thema«, das ihm der Professor gegeben hatte, und veröffentlichte im folgenden Jahr eine kleine Abhandlung über eine neue Synthese der Propionsäure. Von der Meisterschaft, die der junge Autor in kürzester Frist bewähren sollte, läßt sich hier noch nichts erkennen.

Von Bonn wendete sich van 't Hoff nach Utrecht, um den zweiten Teil der vorgeschriebenen Prüfungen, das Doktorexamen, zu bestehen. Hernach reiste er nach Paris, wo er im Laboratorium eines anderen großen Lehrers, Adolph Würtz, arbeitete. Von dessen besonderer Arbeitsrichtung läßt sich indessen in der Gedankenwelt des jungen Chemikers nicht eben viel entdecken; desto mehr von der eines anderen ausgezeichneten Pariser Gelehrten, Louis Pasteur.

Tatsächlich dürfen wir in der alsbald zu besprechenden ersten Meisterleistung des zur Selbständigkeit erwachten Forschers eine Art Synthese von Kekulé und Pasteur erblicken. Von dem ersten hat van 't Hoff die konkrete Anschauung der gegenseitigen Bindung körperlich gedachter Atome gewonnen, von dem zweiten den Begriff der molekularen Asymmetrie. Bei beiden älteren Forschern lassen sich sogar Ansätze zu der Gedankenbildung nachweisen, durch welche van 't Hoff seinen Ruhm begründet hat; bei keinem aber reichte nach den vorangegangenen bahnbrechenden Leistungen der Mut des Denkens soweit, daß auch noch dieser vorliegende Berg genommen werden konnte. Vielmehr war es dem jugendlichen Wagemut des 22-jährigen Studenten vorbehalten, den entscheidenden Schritt zu tun: Kekulés atomistische Struktursymbole nach der dritten räumlichen Dimension auszudehnen und gleichzeitig zu erkennen, daß hierbei eine Anschauung für die bis dahin nur begrifflich bestehende molekulare Asymmetrie Pasteurs gewonnen werden konnte. Dies geschah im September 1874.

Es heißt nicht van 't Hoffs Verdienst verkleinern, sondern vielmehr es deutlich machen und es daher in seiner ganzen Größe hervorheben, wenn ich erwähne, daß der Gedanke damals in der Luft lag, und daß z. B. im Dorpater Universitätslaboratorium, in welchem ich mich zu meinen ersten wissenschaftlichen Arbeiten vorbereitete, gelegentlich auch von Strukturformeln im Raume die Rede war.

Jenes Laboratorium war damals ganz und gar anorganisch, »als wären wir alle im Sauerstoffstrom ausgeglüht worden«, wie gelegentlich ein Fachgenosse bemerkte, und die moderne organische Chemie wurde unter Führung des genial-einseitigen Lemberg als schematisch und gedankenlos verachtet. So liebte Lemberg insbesondere das Argument zur Geltung zu bringen, daß es mit den Strukturformeln schon deshalb nichts sein könne, weil ja doch offenbar die Molekeln räumliche Gebilde sind und daher durch die Schemata in der Papierebene gar nicht sachgemäß dargestellt werden könnten. Den Schritt von der Kritik zum schöpferischen Gedanken hat Lemberg allerdings nicht getan, und daher ruht das ganze Verdienst in der Angelegenheit bei dem oder vielmehr bei denen, welche diese gedankliche Schöpfung vollbracht haben.

Die erste Mitteilung seines Gedankens an die wissenschaftliche Welt machte van 't Hoff in einer kleinen holländisch erschienenen Broschüre unter dem Titel: Vorschlag zur Ausdehnung der gegenwärtig in der Chemie gebrauchten Strukturformeln in den Raum, nebst einer damit zusammenhängenden Bemerkung über die Beziehung zwischen dem optischen Drehvermögen und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen.

In diesem Titel kommt bereits das zur Geltung, was das Entscheidende in dem neuen Gedanken ausmacht. Es handelte sich nicht um eine neue Hypothese, die dasselbe, was diese früheren geleistet hatten, in einer anderen Form auch zum Ausdruck brachte, sondern um die Einbeziehung von Tatsachen in das begrifflich gedeckte Gebiet, die bis dahin überhaupt noch nicht von der Strukturlehre ergriffen worden waren. Diese Tatsachen waren zwei: einerseits das optische Drehvermögen und andererseits die Isomerien von dem Typus Maleinsäure-Fumarsäure. Man muß die chemischen Lehrbücher aus jener Zeit aufschlagen und sich überzeugen, wie diese Fälle damals verschämterweise in einen Anhang verwiesen wurden, da man sie einerseits nicht erklären und einordnen, andererseits aber als wohlbekannte Tatsachen doch nicht übergehen konnte, um den Eindruck davon zu haben, wie kräftig jener begriffliche oder systematische Fortschritt damals in das Denken der Chemiker eingriff.

Es ist bekannt, daß van 't Hoff nicht der einzige gewesen ist, der durch das Schema der räumlichen Asymmetrie Ordnung in die vorhandenen Tatsachen gebracht hat. Ein ebenso jugendlicher französischer Forscher Le Bel hatte gleichzeitig und unabhängig den gleichen Gedanken gefaßt und in sehr allgemeiner und sachgemäßer Weise ausgedrückt. War der schöpferische Akt bei beiden gleich

gewesen, so bewährte sich doch van 't Hoff in der Folge durchaus als der fruchtbarere Systematiker in der Anwendung, der den Gedanken bis in seine letzten Konsequenzen verfolgte, während andererseits Le Bel durch feine und schwierige Experimentaluntersuchungen sich um die erfahrungsmäßige Fundierung des Prinzips erfolgreich bemüht hat.

Auch persönlich gibt van 't Hoff an, unmittelbar durch die Bemerkung von Wislicenus über die von ihm angegebene Isomerie der Milchsäure: »Die Tatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Moleküle durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären« zu seinen Überlegungen veranlaßt worden zu sein. Während es aber dort bei der Forderung einer solchen Ausdehnung geblieben war, brachte van 't Hoff die Erfüllung.

Die Begründung des Gedankens war von genialer Einfachheit. Unter der Voraussetzung, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleich sind, bestehen nur zwei Möglichkeiten für die räumliche Anordnung derselben: an den Ecken eines Quadrats oder eines Tetraeders. Die Entscheidung zwischen beiden kann durch die Anzahl der (gewöhnlichen) Isomeriefälle erbracht werden, welche das eine und das andere Schema ergibt. Im ersten Falle bedingen die Fälle $CH_2(R)_2$, CH_2RR_1 und $CHR_3(R)_2$ je zwei, $CHR_1R_2R_3$ und $CR_1R_2R_3R_4$ je drei Isomeren; »eine Anzahl, welche ersichtlicherweise die der wirklich bekannten übertrifft«. Das tetraedrische Schema bedingt dagegen überhaupt nur einen Isomeriefall, nämlich für $CR_1R_2R_3R_4$, und dieser ist von ganz besonderer Art. Ein solches »asymmetrisches Kohlenstoffatom« (der Name tritt bereits in der holländischen Erstlingsschrift auf) bildet nämlich zwei Formen, die sich zu einander spiegelbildlich verhalten, was in keinem anderen Isomeriefall eintritt, und die dieser Besonderheit entsprechend auch eine besondere Eigentümlichkeit haben müssen. Als solche wird die optische Aktivität erkannt, und es wird nachgewiesen, daß die als optisch-aktiv bekannten Stoffe sämtlich (mindestens) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Die Aktivität erhält sich in den Abkömmlingen, solange das asymmetrische Kohlenstoffatom bestehen bleibt, und verschwindet mit diesem.

Die Umkehrung des Satzes läßt sich dagegen nicht durchführen. Als Erklärung betrachtet der junge Autor folgende Möglichkeiten: a) Kompensation der Drehung durch die Anwesenheit gleicher Mengen gleich stark entgegengesetzt drehender Isomerer. b) Schwache Drehung, die sich der Beobachtung entzieht. c) Eventuell ist außer der Asymmetrie noch ein von der Natur der Substituenten abhängiger Faktor maßgebend. Die spätere Entwicklung der Angelegenheit hat

bekanntlich erwiesen, daß der Satz sich wirklich insofern umkehren läßt, als nur der unter a) angegebene Fall eine scheinbare, d. h. voll erklärliche Ausnahme ergibt.

Demgemäß stellen sich bei gesättigten Verbindungen die vorhandenen Möglichkeiten als die der geometrischen Isomerie heraus. Bei ungesättigten wird der Fall chemischer Isomerie erkannt, der eintritt, wenn zwischen den vier Substituenten gleichzeitig R_1 von R_2 und R_3 von R_4 verschieden sind, wobei R_1 und R_3 oder R_2 und R_4 gleich oder verschieden sein können. Dies ist der Fall der Fumar- und Maleinsäure. Auch hier hat die Zukunft nichts an den damaligen Feststellungen zu ändern gehabt. Ebenso daran, daß bei dreifacher Bindung die räumlichen Formeln nichts von den ebenen Verschiedenes ergeben.

Der junge Forscher fand vermöge eines günstigen Schicksals, das ihm immer treu geblieben ist, alsbald freundliche Aufmerksamkeit für seinen Gedanken. Sein ausgezeichneter Landsmann Buys-Ballot veranlaßte ihn zu einer öffentlichen Diskussion im Maandblad voor Natuurwetenschappen über die wesentlichen Punkte der neuen Auffassung und lenkte so die Aufmerksamkeit der holländischen Gelehrtenkreise auf den merkwürdigen Doktoranden. Eine französische Ausgabe, die im folgenden Jahre veranstaltet wurde, kam dann Johannes Wislicenus vor Augen, der gleichfalls zu denen gehörte, welche die Ausdehnung der Strukturformeln in den Raum zwar erwogen, nicht aber begrifflich ausgeführt hatten. Er veranlaßte seinen Assistenten Herrmann, die Schrift ins Deutsche zu übersetzen, und wies in einer Einleitung auf die große Bedeutung ihres Inhalts hin. Trotz dieser Hilfe wäre die Arbeit aber vielleicht doch in dem Meere der tagtäglich erscheinenden chemischen Literatur wieder untergetaucht, bevor sie ihre Wirkung ausgeübt hatte, wenn nicht ein außerordentlich grober Angriff durch Hermann Kolbe erfolgt wäre, der sich damals ähnlich dem alternden Berzelius, aber mit geringerem Recht, zum getreuen Eckart der organischen Chemie ernannt hatte und dies selbstgewählte Amt mit mehr Eifer als Erfolg ausübte. Hierdurch wurden viele veranlaßt, das mit so schwerem Geschütz »vernichtete« Schriftchen sich anzusehen, und wenn nach außen anscheinend Kolbe Erfolg gehabt zu haben schien, da sich zunächst keine Stimme mehr zur Verteidigung erheben wollte, so war doch innerlich das Entgegengesetzte eingetreten. Der Gedanke war mit seinem Nährboden, der fortschreitenden Experimentalwissenschaft, wie sie sich unter den Händen und in den Köpfen der Forscher gestaltete, in dauernde Berührung gekommen und konnte unwiderstehlich seine Fruchtbarkeit beweisen. Fast gegen ihren eigenen Willen wurden

einzelne zur Überzeugung von der Angemessenheit des Gedankens gebracht. Zu den ersten, welche sich derart von der Fruchtbarkeit dieser kühnen Idee überzeugten, gehörte unser unvergessener Freund Hans Landolt, der beste Kenner des optischen Drehvermögens, dessen sachliche und tiefgreifende Kritik den größten Einfluß ausübte. Schon sehr früh pflegte er in seinen Vorlesungen die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Weinsäure durch ein großes Modell darzustellen, und ich erinnere mich meiner Überraschung, als ich diesen nüchternen Forscher von warmer Begeisterung für den neuen Gedanken erfüllt fand, der mir vorher nur in Kolbes abschreckender Beleuchtung bekannt geworden war.

Einstweilen handelte es sich indessen für den jungen Forscher, der sich erlaubt hatte, die Chemie zu reformieren, bevor er den Doktorgrad erworben hatte, um die Erledigung der Leistungen für die Erlangung dieser Eintrittskarte in die wissenschaftliche Arbeitsgemeinde. Die Dissertation hatte den Titel: Beiträge zur Kenntnis der Cyanessigsäure und Malonsäure. Sie war demnach aus dem Stoffgebiet gewählt, das in den Laboratorien geläufig war, in denen er seine Wanderjahre verbracht hatte, und hat weitere wissenschaftliche Folgen nicht gehabt. Merkwürdigerweise wurde das Diplom trotz der chemischen Dissertation für Mathematik und Physik ausgestellt: ein Vorzeichen dafür, daß er die Verbindung dieser Wissenschaften mit der Chemie zum eigentlichen Inhalt seines wissenschaftlichen Lebens machen sollte. Und zwar handelt es sich nicht um ein äußeres, sondern durchaus um ein inneres Zusammentreffen. In seiner Eintrittsrede bei der Aufnahme in die Preußische Akademie der Wissenschaften hat van 't Hoff als reifer Forscher die beiden Gebiete: Chemie und Mathematik als diejenigen bezeichnet, welche ihm von Anfang an das lebhafteste Interesse eingeflößt hatten.

Nach erledigter Promotion sah sich van 't Hoff nach einer wissenschaftlichen Stellung um, ohne sie zunächst finden zu können. Um die Wartezeit sachgemäß auszufüllen, ging er wieder nach Utrecht, wo er Privatunterricht gab und gleichzeitig im Universitätslaboratorium experimentell arbeitete. Die Gegenstände dieser Untersuchungen waren teils Fortsetzungen der organischen Arbeiten, teils wurden sie durch einzelne Punkte seiner Theorie hervorgerufen; namentlich handelte es sich um die Frage nach der optischen Aktivität einzelner organischer Verbindungen, bei denen Widersprüche mit der Theorie sich zu zeigen schienen. Indessen läßt sich hier keine größere zusammenhängende Arbeit erkennen. Dagegen fällt in diese Zeit eine äußerst intensive innere und systematische Denkarbeit, welche einige Jahre später in einem zusammenfassenden Werke: Ansichten über die orga-

nische Chemie ihren Ausdruck fand, das in deutscher Sprache bei Vieweg erschien, wo auch die deutsche Ausgabe der »Lagerung der Atome im Raume« erschienen war. Wir kommen unten darauf zurück.

Die Bemühungen um eine feste Stellung hatten bald Erfolg, denn es wurde dem jungen Doktor 1876 eine Tätigkeit als Dozent der Physik an der Tierarzneischule zu Utrecht übertragen. Schon nach einem Jahre konnte er als Lektor der Chemie nach Amsterdam gehen, wo er im folgenden Jahre zum Professor ernannt wurde. Unmittelbar darauf tat er den Schritt, der, um mit Faraday zu reden, mehr als jeder andere Glück und Zufriedenheit in sein Leben gebracht hat, indem er sich für das Leben mit Jenny Mees verband, die er seit seinen Kinderjahren gekannt hatte und die ihm nach langer, treuer Gemeinschaft zuletzt die müden Augen zugedrückt hat.

Wir sind wohl berechtigt, diese Jahre in jeder Beziehung als den Höhepunkt seines Lebens zu bezeichnen, denn es drängt sich hier in eine kurze Zeit eine solche Fülle von Leistungen ersten Ranges zusammen, daß nur ein ungeheurer Energieüberschuß und das damit verbundene, bis zur Schmerzhaftigkeit intensive Glücksgefühl uns ein Verständnis für solche Leistungen vermitteln kann. Sie stehen untereinander in so engem Zusammenhange, daß wir uns ihre gegenseitige Bedingtheit klar vorstellen können.

Zunächst schloß sich an die glückliche Lösung jenes ersten Problemes aus der Methodik gewisser Kohlenstoffverbindungen die Aufgabe einer allgemeinen rationellen Methodik der organischen Chemie, woraus denn das bereits erwähnte Werk: Ansichten über die organische Chemie entstanden ist. Wiederum erkennen wir auf den ersten Blick den schöpferischen Geist, der sich nicht damit begnügt, die vorhandenen Gedanken nach dieser oder jener Richtung vollständiger auszuführen, sondern der mit ganz neuen Denkmitteln an das Problem herantritt. Zunächst ordnet er wie üblich das Material der organischen Chemie, die einzelnen Stoffe gemäß ihren Strukturformeln, wobei diese ihm soweit als das Wesentliche erscheinen, daß er gegebenenfalls auf Namen überhaupt verzichtet, da doch die Formel vollständiger und bestimmter das ausspricht, was wir von dem Stoffe wissen. Dann aber hebt er hervor, daß die Reaktionsverhältnisse, welche in letzter Analyse den Inhalt der chemischen Strukturformeln bilden, weit bestimmter gefaßt werden müssen, als sie bisher gefaßt worden waren. Jede Reaktion verläuft in bestimmter Richtung mit bestimmter Geschwindigkeit, die beide von vielen Umständen abhängig sind. Um also den Begriff der chemischen Reaktion zu klären, sind diese Umstände in ihrem Einflusse auf das chemische Geschehen genau zu

analysieren, und damit hat ihn das Problem der chemischen Systematik in das Problem der chemischen Dynamik geführt.

Gelegentlich einer der Weihnachtsfeiern im Leipziger physikalisch-chemischen Institut, für welche ein freundliches Geschick uns Vorträge unserer ersten Meister bescheert hat, schilderte auch van 't Hoff die intime Geschichte seiner experimentellen Beschäftigung mit den Fragen der chemischen Dynamik. Er war in seinen stereochemischen Betrachtungen in unverhofftester und angenehmster Weise durch einen gelegentlichen Besuch des damaligen Kaisers von Brasilien, Dom Pedro, gefördert worden, der bekanntlich ein eifriger Freund der Wissenschaften war und sich damit beschäftigt zu haben scheint, ähnlich wie Alexander von Humboldt werdende Genies in ihren Anfängen zu entdecken, um sie zu fördern und der Menschheit dadurch ihre Leistungen früher und reichlicher zukommen zu lassen. Dom Pedro richtete unter anderem an ihn die Frage, ob man nicht durch Anwendung der Tetraedermodelle zum Kinderspielzeug eine besonders frühzeitige Entwicklung chemischer Kenntnisse anregen könne. Wenn van 't Hoff dies auch bezweifelte, so gedachte er doch durch eine umfassend angelegte Experimentaluntersuchung gewisse Seiten seiner Theorie viel eingehender zu prüfen, als dies bis dahin geschehen war. Zu diesem Zwecke hatte er sich eine große Menge Bibrombernsteinsäure hergestellt, deren Umwandlungsprodukte ihm die gewünschten Beispiele liefern sollten. Leider verliefen die Reaktionen ganz anders, als erwartet, und das schöne Präparat stand zwecklos im Schrank. Da kam es ihm in den Sinn, daß ja die Abspaltung von Bromwasserstoff beim Kochen der wäßrigen Lösung ein langsam verlaufender Vorgang war, der sich leicht in seinem Ablaufe messen ließ. Derartige Fälle waren damals nur sehr wenige bekannt, und statt in die Lehre vom Kohlenstofftetraeder zurück, wie er gedacht hatte, führte ihn sein Weg vorwärts in das große neue Gebiet der chemischen Dynamik, das er alsbald in vielseitigster Weise in Angriff nahm.

Die ersten Spuren des neuen Arbeitsgebietes finden wir schon in einer 1877 erschienenen kleinen Abhandlung: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntnis der Esterbildung, in welcher er für die von Berthelot und Péan de St. Gilles untersuchten Vorgänge der Veresterung aus Säure und Alkohol die noch gegenwärtig gültigen dynamischen Gleichungen aufstellte und ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung nachwies. Hier ist allerdings noch nicht viel neu, denn schon früher hatten Harcourt und Esson, sowie Guldberg und Waage dieselben Grundgleichungen der chemischen Kinetik aufgestellt, und letztere hatten sogar auch schon das Versuchsmaterial von Berthelot und seinem Mitarbeiter in gleichem Sinne verwertet.

Aber das Wichtigste ist, daß der junge Forscher nicht nur selbständig auf diese richtige Formulierung gekommen war, sondern die begriffliche Grundlegung viel klarer hinstellte und damit eine Probe der unfehlbaren Sicherheit gab, mit der er sich fortan im Felde der mathematischen Chemie bewegte.

Die neuen Arbeitsverhältnisse an der Amsterdamer Universität brachten gleichzeitig mit den neuen Aufgaben auch neue Mittel, sie zu bewältigen, nämlich die Mitarbeit von ihm angeregter und geleiteter Schüler. Die hochgespannte Begeisterung für das riesengroße Forschungsgebiet und die Gesamtheit seiner damaligen gehobenen Stimmung haben es zuwege gebracht, daß er, dessen Naturell eigentlich für die Lehrtätigkeit nicht günstig veranlagt war, während einer allerdings ziemlich kurzen Reihe von Jahren auch als Lehrer Ausgezeichnetes geleistet hat. Allerdings trat dies zunächst gar nicht nach außen, da die holländischen Disssertationen, in denen die Arbeiten seiner Schüler mehr verborgen als veröffentlicht wurden, in weiteren wissenschaftlichen Kreisen unbekannt blieben, ganz abgesehen von der Fremdartigkeit des ganzen Gebietes in jener Zeit der ausschließlichen Herrschaft der organisch-synthetischen Interessen. So war es auch für die wenigen speziellen Arbeitsgenossen auf dem einsamen Felde der chemischen Affinitätslehre eine große Überraschung, als im Jahre 1884 ein ganzer Band mit derartigen Arbeiten unter dem Titel: Études de dynamique chimique erschien. Der Titel war vielleicht in Anlehnung an Berthollets Essai de statique chimique gewählt worden; während aber jenes alte, längst als klassisch angesehene Werk die Probleme mehr stellte als löste und seine Wirkung hauptsächlich als Symbol einer künftigen Wissenschaft geübt hatte, lag hier im Gegenteil eine vielseitige Erfüllung vor. Mit seltsam kühner Hand waren hier die weitestreichenden Aufgaben aufgenommen und gelöst worden. Mit jenem alten Werke teilte das neue indessen die Eigenschaft der schwierigen Zugänglichkeit; insbesondere die neuartigen thermodynamischen Betrachtungen darin, die zu einer energetischen Lösung des allgemeinen Affinitätsproblems geführt hatten, fanden sich so kurz und summarisch angegeben, daß hierdurch eine bedeutende Verlangsamung der Wirkung verursacht wurde. In den späteren deutschen Ausgaben ist dieser Nachteil indessen beseitigt worden.

Van 't Hoff bringt zunächst, dem Titel des Buches gemäß, Untersuchungen über die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Indem er die bis dahin gebräuchlich gewesene Unterscheidung nach der Zahl der reagierenden Stoffe aufgibt und die Berechnung nach der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Molekeln einführt, setzt er sich zu den älteren Arbeiten in einen Gegensatz, der sich als wohl

begründet erwiesen hat. Einen wesentlichen Fortschritt enthält seine sorgfältige Diskussion, um die Ordnung einer Reaktion auch in solchen Fällen zu ermitteln, wo die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht konstant oder »Störungen« vorhanden sind.

Auf die Frage der chemischen Verwandtschaft leitet dann eine Erörterung über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit über. Sind k' und k'' die beiden Geschwindigkeitskonstanten für entgegengesetzte Vorgänge, so muß »nach den Prinzipien der Thermodynamik« folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{d \ln k'}{dT} - \frac{d \ln k''}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

welche allgemein ist; darin bedeutet ln den natürlichen Logarithmus, q die bei der Umwandlung der Einheit des zweiten Systems in das erste bei konstantem Volumen entwickelte Wärmemenge und T die absolute Temperatur.

Diese Gleichung hat in der weiteren Entwicklung der chemischen Energetik eine große Rolle gespielt. Zunächst diente sie dazu, einen Anhalt für den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer einzelnen Reaktion zu bieten; sie gibt keine vollständige Lösung des Problems, da sie nur einen Ausdruck für die Differenz der beiden Geschwindigkeitslogarithmen liefert, in welcher sich Glieder von gleichem Wert aufgehoben haben können; indessen erweist sich doch die einfachste Annahme, welche dieser Bedingung entspricht,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B,$$

als mit den experimentellen Tatsachen recht gut übereinstimmend, ja es ist in mehreren Fällen möglich, die Konstante B gleich Null zu setzen.

Jedenfalls muß, gemäß der ersten Gleichung, die Konstante B für zwei entgegengesetzte Reaktionen den gleichen Wert haben, während die Differenz zwischen beiden A-Werten gleich $\frac{q}{2}$ sein muß.

An diese Gleichung schließt nun van 't Hoff auch seine Erörterungen über das chemische Gleichgewicht, da dieses als das Ergebnis zweier entgegengesetzter Reaktionen aufgefaßt wird, deren Geschwindigkeiten gleich geworden sind. Sind $C_{\prime}$ und $C_{\prime\prime}$ die Konzentrationen der entgegengesetzten Systeme, bei denen Gleichgewicht besteht, $n_{\prime}$ und $n_{\prime\prime}$ die Zahl der beteiligten Molekeln, so gilt die Beziehung

$$\frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}} = \frac{k'}{k''} = K,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante genannt wird; die obige Gleichung erscheint in der einfacheren Gestalt

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q}{2 T^2},$$

da $\ln k' - \ln k''$ gleich $\ln \frac{k'}{k''}$ ist. Aus dieser Gleichung geht Folgendes hervor, was zum Teil schon von Horstmann gefunden worden war:

Ist die Umwandlungswärme gleich Null, so ändert sich K nicht mit der Temperatur, d. h. die Temperatur hat keinen Einfluß auf das chemische Gleichgewicht.

Hat dagegen die Reaktionswärme q einen Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht in einem Sinne, welcher von dem Zeichen der Wärmetönung abhängt; nämlich so, daß bei höherer Temperatur die unter Wärmeverbrauch verlaufende Reaktion Übergewicht erhält. An dem Beispiel des Stickstoffperoxyds und des Gleichgewichts zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure gegenüber Basen zeigt van 't Hoff nicht nur die qualitative Übereinstimmung seines Gesetzes mit den beobachteten Tatsachen, sondern er vermag sogar aus der gemessenen Verschiebung des Gleichgewichts die entsprechende Wärmetönung in guter Übereinstimmung mit den unmittelbaren Beobachtungen zu berechnen. Dazu dient die integrierte Gleichung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die zunächst betrachteten Gleichgewichte sind homogene; außerdem unterscheidet van 't Hoff die heterogenen Gleichgewichte und die der kondensierten Systeme. Im zweiten Falle sind neben den Stoffen veränderlicher Konzentration, wie Gasen oder Lösungen, auch solche von unveränderlicher vorhanden, wie feste Stoffe oder homogene Flüssigkeiten. Beispiele sind die Gleichgewichte zwischen festem Ammoniumsulfhydrid und dem gasförmigen Gemisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, das aus diesem durch Dissoziation entsteht, ferner das Gleichgewicht zwischen festem Calciumoxalat und den gelösten Zersetzungsprodukten, welche durch die Einwirkung der Salzsäure darauf entstehen. Von Guldberg und Waage war dieser Fall so behandelt worden, daß die aktive Masse oder Konzentration der festen Stoffe als konstant angesehen wurde. Die gleiche Annahme macht van 't Hoff, nur mit der physikalischen Begründung, daß er etwas von dem festen Stoffe tatsächlich in Gasgestalt bezw. in Lösung annimmt. Nach dem bekannten Sättigungsgesetz ist durch die Gegenwart der festen Phase die Konzentration des gasförmigen bezw. gelösten Anteils (bei konstanter Temperatur) fest bestimmt, und so erlangt man die Gleichgewichtsgleichungen solcher heterogener Systeme,

indem man sie wie homogene behandelt, nur daß man die Konzentrationen der festen Stoffe oder homogenen Flüssigkeiten konstant setzt.

Ergibt sich sonach in dieser Hinsicht das Gleiche, was die älteren Forscher gefunden hatten, so ist doch ein erheblicher Fortschritt durch die Anwendung der früheren Betrachtungen über den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht in der Abhängigkeit von der Reaktionswärme gegeben, und insbesondere läßt sich aus der ersteren die letztere berechnen. Auch hier gibt van 't Hoff ein Beipiel (Ammoniumsulfhydrid), in welchem Messung und Theorie sehr befriedigend stimmen.

Der dritte Fall, welchen die früheren Autoren (ausgenommen Gibbs) nicht in Betracht gezogen hatten, ist der der »kondensierten Systeme«. Mit diesem Namen bezeichnet van 't Hoff solche Systeme, in welchem gar kein Stoff von veränderlicher Konzentration zugegen ist. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß es für sie keine stetig mit der Temperatur verschiebbare Gleichgewichtslage gibt, sondern nur einen Übergangspunkt, d. h. eine Temperatur, oberhalb welcher das eine System allein beständig ist, während unterhalb nur das andere bestehen kann. Beim Übergangspunkt können beide Systeme neben einander bestehen, und zwar in beliebigen Mengenverhältnissen.

Die Notwendigkeit dieser allgemeinen Beziehung wird in derselben Weise abgeleitet, wie oben das Gesetz für die heterogenen Gleichgewichte. Es wird angenommen, daß jeder der Stoffe einen Dampf von bestimmtem Drucke aussendet, der nur eine Funktion der Temperatur ist. Da diese Funktion für jeden Stoff eine andere ist, so wird im allgemeinen die Gleichgewichtsgleichung für das Gemisch der Dämpfe nicht erfüllt sein, sondern das Produkt der Konzentrationen wird für das eine System größer sein, als für das andere. Dann wird sich auf dessen Kosten immer das andere System bilden müssen; und zwar geht dieser Vorgang so lange fort, als noch ein fester Bestandteil des ersten Systems vorhanden ist, denn da der Dampfdruck von der absoluten Menge nicht abhängt, so bleibt die ursprüngliche Beziehung zwischen den Drucken bis zu diesem Augenblick unverändert. Auf diese Weise ergibt sich die Notwendigkeit des vollständigen Überganges der Stoffe mit großem Dampfdruckprodukt in die mit kleinem.

Bei geänderter Temperatur wird sich der Dampfdruck der verschiedenen Stoffe in verschiedener Weise ändern, und es kann kommen, daß die Gleichgewichtsgleichung bei einer bestimmten Temperatur im Dampfgemisch erfüllt ist. Dann wird Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen bestehen, aber wieder, da der Druck von den Mengen unabhängig ist, bei jedem beliebigen Verhältnis der beteiligten Stoffe. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des »Übergangspunktes«.

Auch hier weist van 't Hoff die Richtigkeit seiner Schlüsse an einer Untersuchung über die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen und umgekehrt nach, die auf seine Veranlassung von Reicher ausgeführt worden war.

Weiter gibt er eine graphische Darstellung der Verhältnisse bei der Umwandlung der beiden Schwefel-Modifikationen in einander, indem er ihre Dampfdrucke als Funktionen der Temperatur aufträgt; der Übergangspunkt ist wie erwähnt die Temperatur, bei der beide Dampfdrucke einander gleich sind. Denkt man sich noch eine dritte Linie, den Dampfdruck des geschmolzenen Schwefels, eingetragen, so schneidet diese die beiden anderen Kurven an Punkten, welche die Schmelztemperaturen der beiden Modifikationen darstellen. Durch die Annahme, daß die abgeschnittenen Kurventeile geradlinig sind, gelangt van 't Hoff zu einer einfachen geometrischen Beziehung zwischen ihnen, die in der Gleichung

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q_m - q_f}{T_{mf}^2} : \frac{q_r - q_m}{q_{rm}^2}$$

ihren Ausdruck findet. Hier beziehen sich die Indices m, r und f auf monoklinen, rhombischen und flüssigen Schwefel, und die mit je zwei Indices bezeichneten T-Werte sind die Übergangs- bezw. Schmelztemperaturen für die beiden angegebenen Zustände. Die Gleichung stellt ähnlich wie die angegebene die Übergangstemperatur mit den Wärmetönungen beim Übergange in Beziehung. Auch hier läßt sich die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Formel nachweisen, indem aus der bekannten Schmelz- und Umwandlungswärme des Schwefels die Übergangstemperatur zu 96.3° berechnet wird, während Reicher sie gleich 95.6° gefunden hat. »Diese Übereinstimmung war für mich der Ursprung einer, wie ich hoffe, lange währenden Freundschaft.«

Der oben bereits ausgesprochene Satz von dem Einflusse der Temperatur auf das Gleichgewicht wird eingehender in einem besonderen Kapitel erörtert, indem er folgendermaßen gefaßt wird: Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systemen) verschiebt sich durch Temperaturerniedrigung im Sinne des Systems, dessen Bildung Wärme entwickelt.

Als Bedingung wird hinzugefügt, daß bei der betrachteten Veränderung das von den Systemen ausgefüllte Volumen sich nicht ändern darf; doch komme dies selten in Betracht. An einer Anzahl von Fällen chemischen, sowie »physikalischen« Gleichgewichts wird die Richtigkeit des Satzes erwiesen. Als neu tritt die Bemerkung auf, daß auch bei kondensierten Systemen immer der bei niederer Tem-

peratur beständige Stoff aus dem bei höherer beständigen unter Wärmeentwicklung entstehen muß.

Läßt man die Temperatur niedriger und niedriger werden, so werden zunehmend die unter Wärmeentwicklung entstehenden Stoffe auftreten. Da unsere gewöhnliche Temperatur relativ niedrig ist, so sind die unter Wärmeentwicklung verlaufenden Vorgänge bevorzugt. Dies ist die Ursache, weshalb für viele Fälle die von Thomsen und Berthelot aufgestellten Sätze gelten; gleichzeitig wird dadurch deren Kritik gegeben.

Beim absoluten Nullpunkte würde also das Prinzip der größten Arbeit streng gelten.

Bezüglich der hohen Temperaturen wird bemerkt, daß sich die Gleichgewichte dort nach der Seite der Stoffe verschieben müssen, die unter Wärmeverbrauch entstehen; alsdann würde ein Prinzip der kleinsten Arbeit gelten.

Die letzten zwei Bogen seines Werkes widmet van 't Hoff der Frage der chemischen Affinität. Indem er von allen hypothetischen Ansichten über diesen Gegenstand sich fernhält, stellt er sich die Aufgabe, in absolutem oder mechanischem Maße eine Größe zu ermitteln, welcher dieser Name zugeschrieben werden kann, und er findet die gesuchte Definition in folgendem Satze:

»Die Arbeit der chemischen Verwandtschaft A ist gleich der durch die Umwandlung hervorgebrachten Wärme q, dividiert durch die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes P und multipliziert mit dem Unterschied dieser und der Arbeitstemperatur T:

$$A = q \frac{P - T}{P}.$$

Bei der Übergangstemperatur erfolgt der Übergang nach beiden Seiten mit gleicher Leichtigkeit: demnach kann dort die Verwandtschaft keine Arbeit leisten. In der Tat wird für $T = P$ auch $A = 0$. Bevor die Formel allgemein abgeleitet wird, werden noch folgende Betrachtungen angestellt, deren besonderes Interesse darin liegt, daß sie den Übergang zu van 't Hoffs nächster großer Entdeckung, der des osmotischen Druckes, erkennen lassen.

Mitscherlich (Lehrb., 4. Aufl. S. 565) hat zuerst die chemische Verwandtschaft in mechanischem Maße zu bestimmen versucht, indem er fand, daß Glaubersalz im Barometer einen Wasserdampfdruck von 2.5 Linien zeigt, während Wasser 4 Linien zeigt. Die Verwandtschaft des Krystallwassers zum Glaubersalz ist demnach gleich einem Druck von 1.5 Linien, gleich etwa $^1/_{16}$ Pfund auf den Quadratzoll.

Auf der anderen Seite hat Pfeffer den Druck gemessen, welchen die Verwandtschaft zwischen Wasser und Zucker in seinen halbdurchlässigen Zellen ausübt, und ihn für einprozentige Lösungen

zwischen 0.66 und 0.75 Atmosphären je nach der Temperatur gefunden. Um nun beide Größen mit einander in Beziehung zu setzen, macht van 't Hoff folgenden interessanten Schluß. Es sei ein geschlossenes Gefäß gegeben, in dessen unterem Teile, getrennt durch eine Pfeffersche Scheidewand, einerseits reines Wasser, andererseits die Lösung sich befinden; der obere Teil des Gefäßes sei mit Wasserdampf gefüllt. Nun kann der Übergang des Wassers zur Lösung auf zweierlei Weise erfolgen: durch die Scheidewand unter dem Druck dD oder durch den Dampf mittels des Unterschiedes zwischen dem Dampfdrucke des reinen Wassers und der Lösung — dS. So sieht man durch die Anziehung, welche die Salzlösung auf das Wasser ausübt, zwei Kräfte entstehen, welche, je nachdem sich die Anziehung auf das flüssige Wasser oder den Wasserdampf bezieht, durch dD und — dS gegeben sind; nimmt man an, daß die von der Lösung auf eine Molekel Wasser ausgeübte Anziehung die gleiche ist, unabhängig von dem Aggregatzustande des Wassers, so wird man notwendig dazu geführt, das Verhältnis der beiden Anziehungen zu den Wassermengen, auf die sie in gleichen Volumen wirken, beiderseits gleich zu setzen, das heißt gleich dem Verhältnis der Gewichte eines Liters flüssigen Wassers = 1 kg, und eines Liters Wasserdampf $= 0.000806\, S \cdot \frac{273}{T}$ oder $\frac{S}{4.55\,T}$ kg. Dieser Schluß nimmt folgende Form an:

$$-\,dS : dD = \frac{S}{4.55\ T} : 1$$

oder integriert

$$-\ln S = \frac{D}{4.55\ T} + \text{konst.}$$

Die Konstante kann eliminiert werden, da D gleich Null ist, wenn S der Dampfdruck des reinen Wassers $= S_e$ wird; man erhält so

$$D = 4.55\ T \ln \frac{S_e}{S_z} = 10.5\,T \log \frac{S_e}{S_z},$$

wo S_z den Dampfdruck der Salzlösung darstellt und log Briggsche Logarithmen bedeutet.

Um nun das Verhältnis $\frac{S_e}{S_z}$ zu berechnen, bedient sich van 't Hoff einer von Guldberg aufgestellten Beziehung zwischen der Dampfdruckverminderung und der Gefrierpunktserniedrigung; er erhält auf diese Weise eine Möglichkeit, die von Pfeffer beobachteten Druckgrößen aus den Gefrierpunktserniedrigungen vorauszuberechnen, und findet eine sehr gute Übereinstimmung.

Wir befinden uns hier an einem der interessanten und seltenen Punkte, wo man den ersten Knospenansatz einer wichtigen wissenschaftlichen Idee beobachten kann. Wir werden alsbald sehen, daß

gerade dieser Gedanke, der hier mit einer so eigenartigen Kühnheit der Schlußfolgerung auftritt, alsbald zu der so außerordentlich fruchtbaren Theorie der Lösungen geführt hat. Auch ist aus den dort wiedergegebenen späteren Formen, in denen van 't Hoff seine Sätze begründet hat, ersichtlich, daß er selbst mit der hier angewendeten Art des Schließens nicht dauernd zufrieden gewesen ist, da er das Beweisverfahren wesentlich geändert hat. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, daß bei wirklich erfinderischen Geistern das Ergebnis immer früher da ist, als der Beweis dafür, und daß die sprunghaften, mehr auf einer Intuition, als auf bedächtig überlegten Gedankenschritten beruhenden Fortschritte eine ganz wesentliche Rolle in der Entwicklung der Wissenschaft spielen. Allerdings enthebt das Gelingen eines solchen Sprunges den Forscher nicht der Pflicht, später den erreichten Punkt mit dem Ausgangsorte durch wohlgesicherte Wege zu verbinden; die Arbeit ist nicht nur im Interesse der Mitstrebenden notwendig, sondern sie lohnt sich regelmäßig reichlich durch die weitere Ausbeute an Ergebnissen und die bessere Übersicht über die Bedeutung des Erreichten. Auch in diesem Falle hat der Entdecker seiner Pflicht in vollkommenster Weise genügt.

In weiterer Entwicklung der Formel bezieht sie van 't Hoff auf eine Kilogramm-Molekel Wasser und drückt die Arbeit, statt in mechanischen Einheiten, in thermischen (Kilogramm-Calorien) aus; dadurch ergibt sich die später so viel benutzte Formel

$$A = 2T \ln \frac{S_e}{S_z},$$

indem die Zahlenkoeffizienten sich sehr nahe auf die runde Zahl zwei reduzieren. Der Ausdruck gilt unter entsprechender Abänderung auch für zwei verschiedene Lösungen oder zwei verschiedene Salze mit Krystallwasser.

Der letztere Fall wird nun zur allgemeinen Begründung der früher gegebenen Formel benutzt. Haben wir zwei Salze, deren Dampfdruckkurven sich bei einer Temperatur schneiden, so haben beide bei dieser Temperatur gleichen Dampfdruck und ihr Krystallwasser befindet sich hier im gegenseitigen Gleichgewicht. Nun muß für jedes Salz die allgemeine Formel $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q}{2T^2}$ gelten, wo C die Konzentration des Wasserdampfes ist; wenden wir sie auf beide Salze an, so erhalten wir durch Subtraktion

$$\frac{d \ln \frac{C''}{C'}}{dT} = -\frac{q}{2T^2},$$

wo q die Wärmemenge ist, die bei der Überführung von einer Kilo-

gramm-Molekel Wasser aus dem ersten Salz in das zweite frei wird. Durch Integration folgt unter Rücksicht darauf, daß für $T = P$ auch $C'' = C'$ wird,

$$\ln \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2T}\left(\frac{P-T}{P}\right),$$

oder, da das Verhältnis der Konzentrationen gleich dem der Dampfdrucke ist, und da $A = 2T \ln \frac{S''}{S'}$ gefunden wurde,

$$a = q\,\frac{P-T}{P},$$

welches die oben gegebene Gleichung für die Affinität ist.

Es wird alsbald betont, daß der Weg, auf welchem die Arbeit der Affinität gewonnen wird, keinen Einfluß auf das Ergebnis hat, vorausgesetzt, daß er umkehrbar ist. In der Tat zeigt van 't Hoff, daß, wenn man die Arbeit berechnet, welche die Dämpfe verschiedenen Druckes leisten können, statt die Arbeit der Pfefferschen Drucke zugrunde zu legen, man zu derselben Formel gelangt. Dieser Umstand berechtigt, das Ergebnis, welches an dem Falle der wasserhaltigen Salze entwickelt worden war, auf die chemischen Vorgänge (in kondensierten Systemen) allgemein auszudehnen. Auch ergibt sich das Gleiche, wenn man die allgemeine thermodynamische Beziehung anwendet, daß sich die in Arbeit umsetzbare Wärme zur Gesamtwärme verhält, wie der Temperaturunterschied der beiden Isothermen des Carnotschen Prozesses zu der Temperatur der oberen Isotherme. Setzt man diese Proportion an, so gelangt man alsbald zu der gleichen Formel, indem man als obere Temperatur die höchste, bei der die Umwandlung ausführbar ist, d. h. die Umwandlungstemperatur selbst, einsetzt.

Wendet man die Formel zunächst auf den absoluten Nullpunkt an, so ergibt sich $A = q$, d. h. die Wärmeentwicklung läßt sich vollständig in Arbeit der chemischen Affinität verwandeln und ist ein Maß dieser. Dies Ergebnis stimmt mit dem früher erhaltenen über die Gültigkeit des Thomsenschen Satzes beim absoluten Nullpunkte überein.

Betrachtet man ferner die Wärmetönung als unabhängig von der Temperatur, so findet man, daß bei Vorgängen unter der Umwandlungstemperatur das Zeichen der Wärmeentwicklung und das der chemischen Arbeit übereinstimmen; oberhalb dieser Temperatur haben beide entgegengesetztes Zeichen.

Auch der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur läßt sich auf Grund der allgemeinen Gleichung bestimmen, indem man die Arbeit bei dem mit Volumenänderung verbundenen, unter Druck erfolgenden Vorgange mit der entsprechenden Temperaturänderung ge-

mäß dem zweiten Hauptsatze in Beziehung setzt; van 't Hoff gibt dazu eine sehr einfache graphische Konstruktion, die zu der bekannten Formel von Thomsen für den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt führt. Durch eine ähnliche Konstruktion bestimmt er aus der Umwandlungs- und Schmelzwärme des Schwefels dessen Umwandlungstemperatur.

Auf die Frage, ob man dies Beweisverfahren als allgemein gültig ansehen darf, bemerkt er: »Die Schwierigkeit bei diesem Beweise scheint mir in der Art zu liegen, in welcher die Verwandtschaft die Arbeit ausüben soll; zwei Beispiele sind bereits genannt, und eben ist ein drittes von sehr allgemeiner Beschaffenheit dargelegt worden. In allen Fällen, wo der Vorgang von einer Volumenänderung begleitet ist, sie sei noch so klein, kann man den mit Volumenvergrößerung verbundenen Vorgang benutzen, um einen Kolben emporzuheben, der soweit belastet ist, daß er der Tendenz zum Vorgang das Gleichgewicht hält, und auf solche Weise durch die Verschiedenheit der Verwandtschaften eine umkehrbare Arbeit ausführen. Ist diese Schwierigkeit der Ausführung überwunden, so kommt der Beweis auf das früher Gesagte heraus.«

Die letzte Anwendung, die van 't Hoff von seiner Formel macht, ist die auf die elektromotorische Kraft Voltascher Ketten. Auch in diesen geht ein chemischer Vorgang vor sich, und er muß den gleichen Gesetzen unterliegen, wie die anderen, d. h. die elektrisch zu gewinnende Arbeit muß durch das Verhältnis zwischen dem Temperaturunterschied und der Umwandlungstemperatur gegeben sein. Da die elektrische Arbeit gemäß dem Faradayschen Gesetze für äquivalente Mengen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so folgt, daß die elektromotorische Kraft gleichfalls dem Ausdrucke

$$q \frac{P-T}{P}$$

proportional sein muß. Dies stand zwar im Widerspruche mit der damals meist angenommenen Ansicht, daß die elektromotorische Kraft einfach mit q proportional ist, entspricht aber dem jetzt allgemein als richtig Erkannten.

Durch dieses Werk stellte sich der zweiunddreißigjährige Forscher mit einem Schritt an die Seite der schöpferischen Thermodynamiker und bereitete die größte seiner Leistungen vor: die Lehre vom osmotischen Druck, deren erste Veröffentlichung in den Archives Néerlandaises bereits in dem folgenden Jahre (1885) geschah. Eine zweite, allgemeinere Fassung dieser Gedankenreihe veröffentlichte er in der Abhandlung der Schwedischen Akademie der Wissenschaften im folgenden Jahre, die dritte, bekannteste, wieder ein

Jahr später im ersten Bande der unter seiner Teilnahme gegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie.

Van 't Hoff hat selbst später im Kreise der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die ihn 1894 zu einem zusammenfassenden Vortrage eingeladen hatte, erzählt, »wie die Theorie der Lösungen entstand«, und bei dieser Gelegenheit den stetigen Zusammenhang nachgewiesen, in welchem seine Theorie von der Atomlagerung im Raum mit dieser Theorie sich befindet. Sein Ziel war die Erforschung der Beziehung zwischen Konstitution und chemischen Eigenschaften; aber »um mein Ziel zu erreichen, kam ich stets weiter vom Ziel; das kommt öfter vor«. Genauer gesprochen erkannte er, daß jene Sonderfrage die allgemeinen Grundgesetze der chemischen Dynamik zur Voraussetzung hatte; da diese Gesetze noch nicht genügend bekannt waren, mußte er sie eben selbst entdecken, was er denn auch in genialster Weise geleistet hat.

Blitzartig wird in der Einleitung zu dieser Rede, die 1894, also 9 Jahre nach der ersten Veröffentlichung seiner Theorie der Lösungen gehalten worden ist, die allgemeine wissenschaftliche Sachlage noch zu dieser Zeit beleuchtet. Van 't Hoff erzählt, daß er dem Vorstande der Gesellschaft zwei verschiedene Themen genannt hätte: zunächst seine Arbeiten über Doppelsalze und in zweiter Linie die Theorie der Lösungen, da er Bedenken trug »gegen den Wunsch der Gesellschaft ein Thema anzurühren, das wegen des ungünstigen Urteils von Fachgenossen, die Sie und ich hochschätzen, in diesem Moment weniger geeignet erschien«. Der Vorstand wählte trotzdem das gefährlichere Thema, und van 't Hoff bemerkt dazu: »Ich habe jedoch ausdrücklich versprochen, jeden polemischen Anflug zu vermeiden«.

In dem gleichen Vortrage gibt van 't Hoff selbst an, daß er durch ein Gespräch mit seinem Kollegen de Vries, dem Botaniker, auf den Gedanken des osmotischen Druckes gekommen sei. Das Wesentliche hierbei war der Begriff der halbdurchlässigen Wand.

In der Botanik wie in der Physiologie der Tiere war es erfahrungsmäßig bekannt, daß die Zellmembranen die Eigenschaft besitzen, gewisse Stoffe aus der umspülenden Lösung durchtreten zu lassen, während sie für andere undurchdringlich sind. Pfeffer hat dann durch den Ausbau älterer Versuche von Traube solche »halbdurchlässigen« Wände künstlich herzustellen gelehrt, welche zwar Wasser durchlassen, nicht aber gewisse in Wasser gelöste Stoffe, und hatte auch die Drucke gemessen, welche diese Lösungen an solchen Wänden gegenüber reinem Wasser entwickeln, oder welche erforderlich sind, um reines Wasser aus einer gegebenen Lösung durch eine derartige Wand abzupressen. Hier nun trat bei van 't Hoff eine jener genialen

Erleuchtungen ein, welche Goethe mit dem Namen Aperçu zu bezeichnen pflegte, und denen er eine durchaus unbewußte Entstehung zuschrieb. »Da fiel mir auf, daß mit der halbdurchlässigen Wand sämtliche reversiblen Umwandlungen, die bei Gasen die Anwendung der Thermodynamik so wesentlich erleichtern, ebenfalls durchführbar sind für Lösungen«. Hierzu kam dann noch der erfahrungsmäßige Nachweis, daß in der so entstehenden Gleichung, die der Gasgleichung formal ganz ähnlich war, auch die allgemeine Avogadrosche Konstante sich übereinstimmend mit der der Gase erwies. Erst erschien dies als ein seltsamer Zufall; als er dann aber unter der Voraussetzung, daß es kein Zufall sei, die numerische Theorie der damals eben von Raoult gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Veränderung des Gefrier- und Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe mit seiner bekannten Sicherheit in thermodynamischen Erwägungen durchführte, stellte sich heraus, daß die beobachteten Zahlen durchaus mit den auf Grund der Voraussetzung berechneten stimmten. Schließlich unterwarf er seine Theorie der eindringlichsten und entscheidendsten Prüfung, der man eine wissenschaftliche Theorie aussetzen kann: er prophezeite mit ihrer Hilfe. Die Theorie hatte nämlich eine bestimmte Beziehung zwischen der Schmelzwärme des Lösungsmittels und der Erniedrigung des Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe ergeben. Raoult hatte an einem Lösungsmittel (dem Äthylenbromid), dessen Schmelzwärme unbekannt war, Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt, und van 't Hoff berechnete aus diesen die Schmelzwärme, die demgemäß zu erwarten war. Es ist charakteristisch für ihn, daß er nicht etwa im festen Vertrauen auf seine Theorie das Rechnungsergebnis verkündete und es den Fachgenossen überließ, zu prüfen, ob die Voraussagung richtig war oder nicht. Er ging vielmehr den umgekehrten Weg, indem er sich an Pettersson, der derartige Bestimmungen mit ganz besonderer Genauigkeit auszuführen gelehrt hatte, mit der Bitte wandte, auch diese Messung zu machen, und dann erst, nachdem die erwartete Zahl gefunden war, die ganze Angelegenheit an die Öffentlichkeit brachte. Nichts kennzeichnet so deutlich den klassischen Typus der Forscher, dem van 't Hoff unzweideutig angehörte, als dieses Verfahren. Lieber verzichtete er auf den überzeugenden und großen Eindruck, den eine derartige Prophezeiung auf die zögernden Fachgenossen gemacht hätte, als daß er sich der entfernten Möglichkeit aussetzte, daß irgend eine seiner Angaben hernach vor der Öffentlichkeit als falsch erwiesen werden könnte.

Hiermit sind wir nun auch unmittelbar in dieses größte Lebenswerk unseres Forschers gekommen. Ich spreche diese Worte nach vielfacher Überlegung aus. Ich verkenne nicht, daß bereits der Jugendgedanke von der Anordnung der Atome im Raume mit seinen

genialen Zusammenhängen zu den Problemen der Isomerie und der optischen Aktivität eine Leistung allerersten Ranges ist, und die riesenhafte Entwicklung der ganzen, damit zusammenhängenden Stereochemie, durch welche sich den Forschern große neue Gebiete aufgetan haben, ist ein laut redendes Zeugnis für die enormen Folgen dieses einen Gedankens. Aber, wie der Entdecker selbst immer wieder hervorgehoben hat: hier lag ein Sonderproblem vor, das sich seiner Natur nach auf einen bestimmten, kleinen Teil der gesamten Chemie beschränken mußte. Der ganze, viel größere Teil dieser Wissenschaft, in welchem die räumlichen Betrachtungen übereinstimmende Ergebnisse mit der älteren Strukturchemie gaben, ist grundsätzlich dem Einflusse dieses Gedankens entzogen, und damit blieb dessen Bedeutung notwendig beschränkt. Umgekehrt verhält es sich mit den Lösungsgesetzen. Die Anwendung der tiefstgreifenden und sichersten Wissenschaft, die unsere Zeit kennt, der Thermodynamik oder genauer der Energetik, auf chemische Probleme, war bis dahin praktisch auf die Gase beschränkt geblieben, weil nur bei diesen die allgemeinen Zustandsgesetze bekannt waren. Durch van 't Hoffs Theorie der Lösungen wurde die Möglichkeit, exakte Betrachtungen und Rechnungen auf das Verhalten der Stoffe anzuwenden, von dem engen Gebiete der gasförmigen Stoffe auf das ungeheuer viel größere Gebiet aller gelösten Stoffe erweitert; ja es war hier grundsätzlich ein Zugang zu dem Gesamtproblem beliebiger Stoffe in beliebiger Beschaffenheit gewonnen, wie van 't Hoff es sich in seinem Jugendwerk, den »Ansichten«, bereits mit aller Klarheit gestellt hatte. Wir haben es also hier mit einer inneren und äußeren Entwicklung von einer Geradlinigkeit und Konsequenz zu tun, wie sie in einem wissenschaftlichen Arbeitsleben nur äußerst selten anzutreffen ist.

Die erste, Ende 1885 in den Archives Néerlandaises (Bd. 20) erschienene Fassung dieser grundlegenden Arbeit wiederholt zunächst die thermodynamischen Hauptgleichungen, welche in den »Études« zuerst mitgeteilt worden waren, und geht nach einigen allgemeinen Betrachtungen alsbald auf die Einführung des neuen Begriffes der semipermeablen Wand ein, wobei er ziemlich kurz sich auf die Versuche von Pfeffer bezieht. Auf Grund von dessen Zahlenangaben weist er zunächst nach, daß der osmotische Druck, den eine Lösung innerhalb eines Gefäßes mit semipermeablen Wänden ausübt, welches in das reine Lösungsmittel versenkt ist, sich der Konzentration des gelösten Stoffes proportional erweist. Dies ist eine erste Übereinstimmung zwischen osmotischem Druck und Gasdruck, eine erste Analogie zwischen Lösungen und Gasen. Das Ergebnis wird durch die Versuche von de Vries über isotonische Lösungen bestätigt, da diese

gegenüber verschiedenartigen Zellen mit verschiedenem Tonus sich untereinander proportional erweisen. Daraus ergibt sich alsbald der allgemeine Ausdruck für die Arbeit der Konzentration bezw. Verdünnung für die Volumeneinheit zu $P \ln \frac{C_1}{C_2}$, wo C die Konzentration und P der osmotische Druck in der Volumeneinheit ist.

Was das Gesetz von Gay-Lussac anlangt, so erweisen sich die Messungen Pfeffers über den Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck als unzureichend, um einen zahlenmäßigen Nachweis zu liefern, wenn sie auch dem Sinne und der Größenordnung nach entsprechend verlaufen. Somit wird die Geltung des für Gase gültigen Druck-Temperaturkoeffizienten »theoretisch« bewiesen. Aus der Voraussetzung, daß die Lösung derart verdünnt ist, daß die wechselseitige Einwirkung der gelösten Teilchen und damit die innere Arbeit bei der Verdünnung vernachlässigt werden kann, folgt er mit Hilfe der anfänglichen Ableitungen für den osmotischen Druck die Beziehung

$$\frac{P}{T} = \text{konst.},$$

d. h. das Gesetz von Gay-Lussac.

Die hier benutzte Wendung ist bemerkenswert originell. Sie ist eine Umkehrung der Überlegung, durch welche William Thomson seinerzeit die energetische Definition der thermodynamischen Funktion oder absoluten Temperatur gefunden hatte, die sich hernach als die des idealen Gasthermometers erwies.

Außer den gelegentlichen Beobachtungen Pfeffers zieht van 't Hoff noch das Phänomen von Soret für den Nachweis jener einfachen Beziehung heran, das in der freiwilligen Konzentrationsänderung einer homogenen Lösung besteht, in der man verschiedene Anteile bei verschiedener Temperatur erhält. Auch hier liegt ein besonderer Glücksfall vor, der die Zahlen genügend stimmen läßt; spätere Versuche haben keineswegs so einfache Resultate ergeben. Endlich dient die Tatsache, daß verschiedene Lösungen, die einerseits mit Pflanzenzellen bei 0° (de Vries) und mit Blutzellen bei 34° (Donders und Hamburger) isotonisch gemacht wurden, proportionale Konzentration aufwiesen, zum Nachweis, daß der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig ist, wie der Druckkoeffizient bei Gasen.

Somit gilt für den osmotischen Druck das Gesamtgesetz

$$PV = RT,$$

und es handelt sich nur noch um den Zahlenwert von R. Bei Gasen ist dieser bekanntlich unabhängig von deren chemischer Natur, wenn

man molekulare Mengen vergleicht[1]). In seiner ersten Abhandlung spricht sich van 't Hoff ziemlich zurückhaltend über den Umstand aus, daß der Zahlenwert von R für den osmotischen Druck molekularer Mengen mit der allgemeinen Gaskonstante annähernd übereinstimmt. Er führt nämlich alsbald einen Koeffizienten i ein, durch welchen die Gleichung wird

$$PV = iRT,$$

und bemerkt, daß i meist nicht viel von der Einheit abweicht.

Indem van 't Hoff nun dazu übergeht, diese Fundamentalgleichung für den osmotischen Druck auf das Problem des chemischen Gleichgewichts anzuwenden, ersetzt er nicht etwa in den bereits für ideale Gase bekannten Gleichungen den Gasdruck durch den osmotischen, sondern er führt mittels der semipermeablen Wand umkehrbare Kreisprozesse durch, die ihm zunächst bei konstanter Temperatur das Gesetz der Massenwirkung ergibt, während er für veränderliche Temperatur die Gleichung von S. 2233 erhält. In beiden Fällen tritt für gelöste Stoffe noch der Koeffizient i hinzu.

Hierauf folgen vier Methoden zur Bestimmung von i, die später eine ganz andere Anwendung gefunden haben, nämlich zur Messung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. Es handelt sich um das Gesetz von Henry, um die Beeinflussung des Dampfdruckes und Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe, sowie die unmittelbare Messung des osmotischen Druckes. Es wird nachgewiesen, daß diese verschiedenen Methoden übereinstimmende Resultate geben.

Endlich zeigt van 't Hoff, daß die wenigen, damals über chemische Gleichgewichte vorliegenden Messungen genügend mit den abgeleiteten Formeln übereinstimmen, um sie im allgemeinen zu rechtfertigen. Insbesondere leitet er aus der S. 2233 erwähnten Formel ein experimentelles Resultat von Jellet her, nach welchem das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zwischen drei Stoffen, die paarweise kombiniert werden, gleich Eins ist.

Bei der dritten Redaktion der Arbeit, welche 1887 unter dem Titel: Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen im ersten Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie erschien, wird ein viel größeres Gewicht auf den Umstand gelegt, daß R wirklich für Gase und für Lösungen im wesentlichen übereinstimmt, indem die Ableitung von Avogadros Gesetz für verdünnte Lösungen als erste Aufgabe erscheint. Die inzwischen unzählige Male reproduzierte Berechnung von R aus dem

[1]) Tatsächlich ist dies umgekehrt die eigentliche, d. h. experimentelle Definition des Molekulargewichtes.

von Pfeffer gemessenen osmotischen Druck der einprozentigen Rohrzuckerlösung entfaltet hier ihre Wirkung als »schlagende Bestätigung«, und die inzwischen publizierten ausführlichen Messungen Raoults über Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung werden für den gleichen Zweck herangezogen. Dem Koeffizienten i wird die Rolle zugewiesen, die vorhandenen Abweichungen vom Avogadroschen Gesetz, das durchaus als Norm aufgefaßt wird, auszudrücken.

Insbesondere bemerkt van 't Hoff selbst, daß diese Wendung in erster Linie durch die Erklärung bewirkt worden ist, welche Arrhenius inzwischen für dieses irrationale i gefunden hatte. »Demnach erscheint es gewagt, ein Avogadrosches Gesetz für Lösungen derart in den Vordergrund zu stellen, und ich würde mich auch dazu nicht entschlossen haben, hätte nicht Arrhenius mich brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt.«

So sehen wir, daß wieder ein ungewöhnlicher Glücksfall unseren Forscher nach kurzer Frist von den Zweifeln und Schwierigkeiten befreit, denen seine Theorie ausgesetzt geblieben wäre, wenn nicht Arrhenius' kühner Gedanke diesen anscheinend schwachen Punkt alsbald in eine der glänzendsten Bestätigungen umgewandelt hätte.

Es wird uns indessen nicht in Erstaunen setzen, wenn wir erfahren, daß von einer unmittelbaren Wirkung jener bahnbrechenden Veröffentlichungen, der Études und der Lösungstheorie, nicht eben viel zu bemerken war. Nur die wenigen Forscher, die sich damals mit solchen Fragen beschäftigten, traten in nähere Berührung mit einander, insbesondere als 1887 Svante Arrhenius durch seine kühne Theorie der elektrolytischen Dissoziation die Schwierigkeit beseitigte, welche der vollständigen Durchführung der Lösungstheorie gerade in dem besonders wichtigen Falle der wäßrigen Salzlösungen entstanden war. Diese Beziehungen führten dann zu der Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie, der van 't Hoff alsbald dadurch seine tätige Hilfe erwies, daß er gestattete, seinen Namen an hervorragender Stelle auf das Titelblatt zu setzen. An den eigentlichen Gründungs- und Redaktionsarbeiten hat er nicht teilgenommen; doch ist er der Zeitschrift ein wohlwollender Berater bis an sein Ende geblieben. Der erste Band dieser Zeitschrift, der 1887 erschien, enthielt sowohl die letzte und bekannteste Redaktion der Lösungstheorie van 't Hoffs, wie die erste zusammenhängende Darstellung der Dissoziationstheorie von Arrhenius, und man kann verstehen, in welchem Maße das neue Organ, das solche Dinge brachte, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen erzwingen mußte. Allerdings war diese noch keineswegs allgemein von wohlwollender Beschaffenheit, wie dies ja aus

den bereits erwähnten Wendungen in van 't Hoffs sieben Jahre später gehaltenem Berliner Vortrag deutlich geworden ist. Doch geben jene Wendungen auch Zeugnis von der Sorgfalt, mit welcher van 't Hoff selbst vermied, die historisch begründeten Gefühle seiner Gegner zu verletzen; so wendete sich deren ganzer Zorn gegen andere, die in solcher Beziehung weniger bedenklich waren, und dies Verhältnis ist seitdem stets das gleiche geblieben.

Mit der Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie, in welcher van 't Hoff zunächst alle seine und seiner Schüler Arbeiten veröffentlichte, wurden diese Forschungen nun auch einem weiteren Kreise zugänglich, und die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wendete sich dem unverhofft entstandenen neuen Gebiete der Wissenschaft zu. Ein Zeichen dafür war die Einladung der British Association an die drei im Vordergrunde der Bewegung stehenden Forscher, an van 't Hoff, Arrhenius und mich, zu einer Diskussion der Theorie der Lösungen vor diesem wissenschaftlichen Forum. Bei dieser Gelegenheit lernte ich van 't Hoff zuerst persönlich kennen, als ich auf dem Wege nach England ihn in Amsterdam besuchte. Wenn auch persönliche Gefühle nicht in die sachliche Würdigung eines Forschers hineingehören, so muß ich doch hier, eben aus sachlichen Gründen, bezeugen, daß trotz der nahen Arbeitsnachbarschaft, die uns nicht selten zu der gleichzeitigen Veröffentlichung übereinstimmender wissenschaftlicher Fortschritte führte, niemals auch nur ein Schatten wissenschaftlicher Eifersucht das Verhältnis treuer Freundschaft und Arbeitskameradschaft gestört hat, in dem ich seitdem das Glück gehabt habe, mich mit ihm zu befinden. Gegner hat van 't Hoff kaum, Feinde überhaupt nicht gehabt, so unbedingt wirkte seine ganz rückhaltlose Hingabe an die reine Forschung.

Jene Verhandlung in Leeds im Jahre 1890 läßt sich als typisch für die ganze äußere Entwicklung des neuen Forschungsgebietes ansehen. Zunächst kamen ausschließlich die Gegner zu Wort, und dann wurden die Verhandlungen durch den inzwischen einfallenden Sonntag unterbrochen, so daß wir Neuerer als vollkommen abgetan erschienen. Dann aber wendete sich das Verhältnis, und schließlich durften wir die Versammlung mit dem Bewußtsein verlassen, die Mehrzahl der führenden Fachgenossen zum mindesten nachdenklich, wenn nicht günstig gestimmt zu haben. Tatsächlich hat seitdem die Lösungs- und Dissoziationstheorie in England keine nennenswerte Gegnerschaft mehr zu überwinden gehabt.

In Amsterdam hatte ich van 't Hoff bereits in anscheinend sehr erfreulichen Verhältnissen angetroffen, da ihm ein neues Laboratorium bewilligt worden war, dessen Bau bereits ziemlich fortgeschritten er-

schien. Doch beklagte er sich gelegentlich darüber, daß seine Zeit sehr weitgehend durch Nebengeschäfte in Anspruch genommen sei, die er nicht von seiner Stellung trennen konnte.

Inzwischen (1887) hatte van 't Hoff nämlich eine Berufung nach Leipzig an die Stelle des zur Physik übergegangenen, fast einzigen Professors der physikalischen Chemie in Deutschland, Gustav Wiedemann, erhalten. Durch mancherlei Umstände zerschlug sich die unter ungewöhnlichen Bedingungen erfolgte Berufung, und van 't Hoff blieb in Amsterdam, wo ihm der Dank dafür durch die endliche Bewilligung des lange gewünschten Laboratoriumsbaues ausgesprochen wurde. Schiefe Darstellungen der stattgehabten Verhandlungen, bei denen kollegialer Neid seine bekannte unrühmliche Rolle spielte, verleideten ihm indessen diesen schönen Fortschritt und ließen ihm den Gedanken an das Verlassen der Heimat, den er mir 1887 gelegentlich der Leipziger Verhandlungen als das größte Hindernis für die Annahme bezeichnet hatte, nähertreten. Man wird auch wohl nicht fehlgehen, wenn man in diese Zeit das erste Auftreten einer Erschöpfungskrise, die so gut wie jeder große Forscher durchmachen muß, verlegt. So hat mancherlei in gleichem Sinn zusammengewirkt, um in van 't Hoff 1894 den höchst überraschenden Schritt auszulösen, seine Amsterdamer Professur ganz aufzugeben und einige Zeit als vollkommen freier Mensch zu existieren.

So sehen wir ihn Amsterdam verlassen, um ohne Beruf fast ein Jahr lang sich selbst und seiner Familie zu leben. Mit den kürzer werdenden Tagen der Sonne nachziehend, ließ er sich zuerst in dem kleinen badischen Orte Stühlingen nieder und siedelte später nach Lugano über, um einmal einen sonnigen Winter zu verleben. Er pflegte später in drolligster Weise zu schildern, wie sehr er den südlichen Winter unterschätzt hatte, und wie der an ordentliche Heizung gewöhnte Nordländer sich hauptsächlich dadurch warm erhielt, daß er das zur beständigen Unterhaltung des Kaminfeuers erforderliche Holz selbst klein machte.

Inzwischen waren allerdings Verhältnisse eingetreten, die ihn ruhiger in die Zukunft sehen ließen, als sonst bei einem derartig radikalen Schritt möglich gewesen wäre. Ihm war in Berlin der Lehrstuhl der Physik an der Universität angetragen worden: ein Zeichen für das große und einstimmige Ansehen, das sich inzwischen an seine Person geheftet hatte. Van 't Hoff lehnte diese ungewöhnliche Auszeichnung ab. Mancherlei mag dazu beigetragen haben. Einmal das Erholungsbedürfnis des durch ungeheure Arbeit und den Kampf gegen niedrige persönliche Verdächtigung erschöpften Organismus; ferner aber mag wohl entscheidend der Wunsch mitgewirkt haben, der geliebten Wissenschaft, die ihm so reiche Gaben geschenkt hatte, treu

zu bleiben. Endlich darf auch vermutet werden, daß die Neigung zum Unterricht, die ohnedies bei Forschern seines Typus relativ gering und auf wenige junge Jahre beschränkt zu sein pflegt, bei ihm bereits ihr Ende erreicht hatte, so daß die sehr starken Ansprüche der Berliner Professur gerade nach dieser Richtung ihm bei der gewohnten, überaus bescheidenen Selbstbeurteilung unerfüllbar erschienen.

Inzwischen hatte man aber in Berlin nicht aufgegeben, den großen Forscher in irgend einer Form zu gewinnen.

Die Voraussetzung dazu, nämlich ein von allen nebensächlichen Beanspruchungen freies, allein der Forschung gewidmetes Dasein, war bereits aus den geführten Verhandlungen ersichtlich geworden. So wurde denn eine Stellung an der Akademie der Wissenschaften so ausgestattet, daß sie allen derartigen Wünschen entsprach, und gegen Ende 1895 siedelte van 't Hoff endgültig nach Berlin über. Mit der Universität war er durch eine Honorarprofessur verbunden, deren Pflichten er auf das gewissenhafteste durch die Abhaltung von Vorlesungen erfüllte, von denen ihn nur schwere Krankheit fernhielt. Auch nahm er in das bescheidene Laboratorium, das er sich in einer Privatwohnung einrichtete, einzelne Schüler auf, jedoch unter der Voraussetzung, daß sie an seinen Forschungsarbeiten teilnahmen, ohne auf Anleitung zu persönlichen Forschungen Anspruch zu erheben. Hierbei wurde er auf das Hingebungsvollste durch seinen Schüler und Freund Meyerhoffer unterstützt, der ihm sein ganzes Dasein gewidmet hatte und nur in seinem Lichte leben mochte. Leider ging er dem Meister 1906 im Tode vorauf.

In Berlin begann van 't Hoff die letzte Reihe seiner Forschungen, die er noch ein Jahr vor seinem Tode, vielleicht in der Empfindung des nahenden Endes, abgeschlossen und organisatorisch für ihre künftige, von ihm unabhängige Entwicklung vorbereitet hatte. Es waren dies seine Arbeiten über die ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere die Erscheinungen des Staßfurter Salzlagers.

Van 't Hoff hat selbst gelegentlich einer Ehrung, die er im Zusammenhange mit diesen Forschungen erhielt, auf das seltsame Verhältnis hingewiesen, in welchem diese Arbeit zu denen stand, die seinen Ruf begründet hatten. Das Kohlenstofftetraeder war ein plötzlicher Gedanke gewesen, und die Ausarbeitung der wenigen Seiten seiner ersten Veröffentlichung hatte nur einige Tage in Anspruch genommen. Nur wenige Wochen hätte andererseits die Gestaltung der Lösungstheorie beansprucht, während die Durchführung des Arbeitsprogrammes der Staßfurter Salze anderthalb Dezennien verbraucht hatte. Und doch wird niemand dieses letzte Werk entsprechend dem darauf gewendeten Zeitverbrauch als das höchste ansehen.

Zwar der stetige Zusammenhang mit den früheren Forschungen war durchaus vorhanden, wie dies ja bei seinem streng systematischen Geiste eine Notwendigkeit war. In seinen Études de dynamique chimique hatte er bereits auf das besondere Verhalten der von ihm gekennzeichneten »kondensierten Systeme« hingewiesen, und seine experimentellen Studien kehrten gern und oft auf Einzelfälle solcher Gebilde zurück. Hier sah er nun ein verwickeltes Problem vor sich, dessen Lösung mit Hilfe des allgemeinen Gedankens sicher durchzuführen war, und das sich zudem mit einfachen experimentellen Hilfsmitteln durchführen ließ. So wendete er sich dieser Aufgabe zu, wobei er vielleicht im Untergrunde seines Denkens durch die Erwägung geleitet wurde, durch die Bearbeitung dieser eigenartig auf Deutschland beschränkten, wirtschaftlich hochwichtigen Erscheinung den Dank zu betätigen, den er diesem seinem zweiten Vaterlande gegenüber empfand.

So vorzüglich nun auch van 't Hoff diese große Arbeit durchgeführt hat und so reich sie an scharfsinnigen Einzelheiten ist: den Vergleich mit seinen früheren Leistungen hält sie nicht aus, da sie keinen gedanklichen Fortschritt von gleicher Großartigkeit wie die früheren enthält. Es klingt wie Undank, ja wie Ungehörigkeit, wenn an dieser Stelle derartiges ausgesprochen wird. Aber ich weiß aus wiederholten Unterredungen, daß der verewigte Freund selbst nicht anders dachte, und daß es seinem strengen Wahrheitssinne höchst zuwider wäre, wenn an dieser Stelle die Linie seines Lebens abweichend von der Wirklichkeit zu ziehen versucht werden sollte. So wollen wir in seinem Sinne zu handeln uns bemühen, indem wir das Allgemeine und Grundsätzliche aus dem Tatbestande entnehmen.

Man darf aus den vorher erwähnten Bemerkungen über die kurzen Zeiträume, in welchen die großen Gedanken aus seinen Jugendjahren zum Ausdruck gelangt sind, nicht etwa entnehmen, daß sie vom Himmel und aus der Götter Schoß gefallen waren, wie das der Dichter schildert. Solche Dinge sind immer das Ergebnis angestrengtester innerer Arbeit, nur daß sie gewöhnlich nicht als der unmittelbare Endpunkt einer Gedankenreihe erscheinen, sondern nach den Beschreibungen eines sicherlich Zuständigen, nämlich Helmholtzens, aus einem mit unsäglicher Arbeit anscheinend vergeblichen Grübelns bereiteten Boden in einem Augenblicke harmonischer Betätigung der gesamten Energien plötzlich aufblühen. Ein solches Erlebnis ist derart überwältigend, daß nur das Glück dieser plötzlichen Empfängnis, nicht aber die Mühsal des vorangegangenen Grübelns im Gedächtnis zu bleiben pflegt. Die persönliche Geschichte der großen Forscher aber lehrt, daß nur zu oft ein derart großes Erlebnis als-

bald mit schwerer Krankheit bezahlt werden muß. Es ist also mit großen Entdeckungen nicht wie mit gewöhnlichen Dingen, in denen man durch mehrfache Wiederholung Übung gewinnt, so daß die Sache um so besser gelingt, je öfter sie ausgeführt worden ist; sondern es ist vielmehr umgekehrt so, daß jeder große Gedanke eine Erschöpfung hinterläßt, die nicht selten über das ganze Leben des Glücklich-Unglücklichen reicht, dem ein solches außerordentliches Geschick gegönnt gewesen ist. Also Schöpferarbeit, das Höchste, was uns Menschen vergönnt ist, bringt auch höchste Erschöpfung mit sich, da wir alle dem Gesetz von der Unerschaffbarkeit der Energie unterliegen.

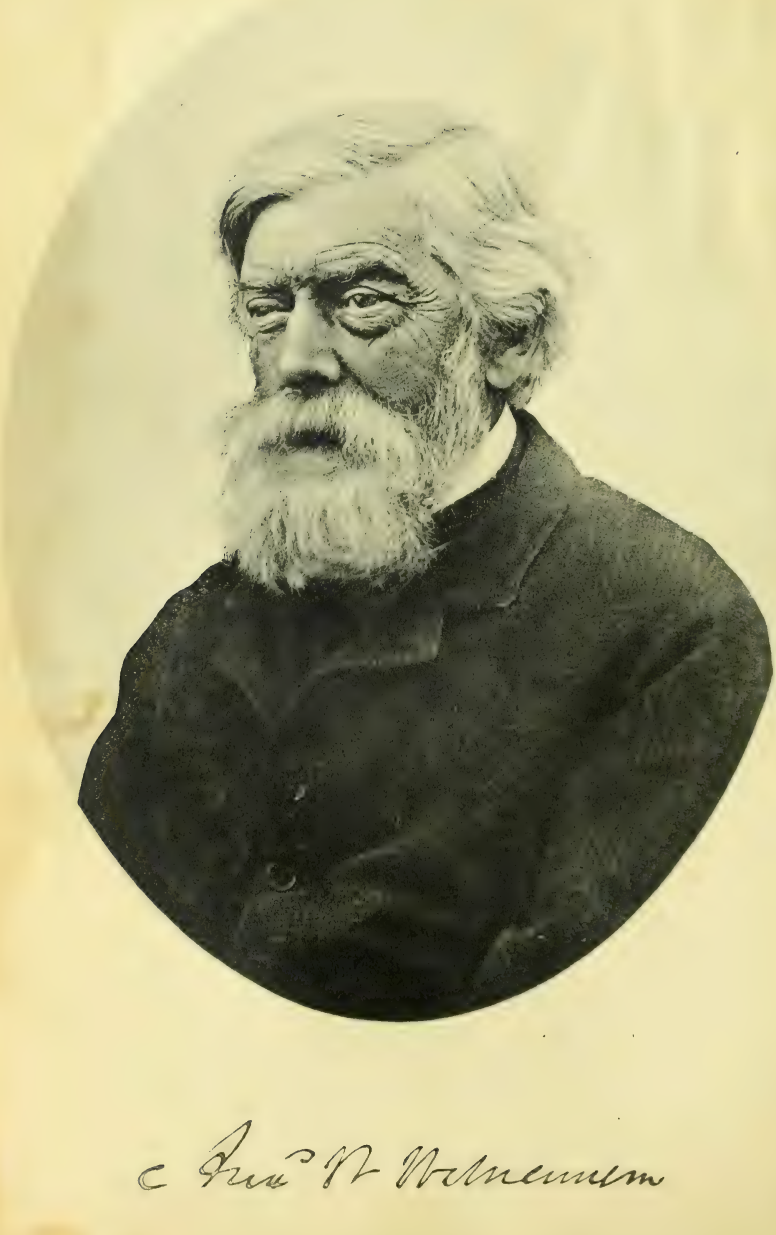
Und im Falle unseres Freundes haben wir es mit der wunderbaren Erscheinung zu tun, daß sich bei ihm in die kurze Frist eines Jahrzehnts drei solche schöpferische Taten zusammengedrängt haben, daß er dreimal Leistungen vollbracht hat, von denen jede einzelne reichlich genügt hätte, ihrem Schöpfer den ersten Rang in seinem Gebiete anzuweisen. Wir erkennen dies daran, daß die anderen Forscher, die gleichzeitig und unabhängig auf dem einen oder anderen dieser Gebiete mit ähnlichen Gedanken vorgegangen sind, sämtlich ihre schöpferischen Fähigkeiten an je einem einzelnen dieser Gedanken verbraucht haben. Hatte sich unser Forscher solchergestalt dreifach den Allerbesten seiner Zeit überlegen gezeigt, so wäre es Vermessenheit, noch mehr solche einzigartige Leistungen von ihm zu erwarten oder gar zu verlangen.

Er selbst hat indessen nie aufgehört, derartiges von sich zu verlangen. Nachdem er vor fünf Jahren jene schwere Krankheit überstanden hatte, die uns alle wochenlang in fiebernder Sorge erhielt, verplauderte ich mit ihm wieder einmal einige Stunden nach alter Weise in wissenschaftlichen Erinnerungen und Zukunftsplänen. Da setzte er mir in feinsinnigster und tiefstgreifender Weise auseinander, welche Arbeiten er nunmehr nach pflichtgemäßer Beendigung der Kaliuntersuchungen vorzunehmen gedachte. Es war wieder ein Problem von allergrößtem Umfang und grundlegender Bedeutung, dem er seine Kraft widmen wollte: die Bildung der organischen Stoffe aus anorganischem Material in der grünen Pflanze, also jener Vorgang, auf welchem primär alles irdische Leben überhaupt beruht. Und mit der stillen, ein wenig ironischen Heiterkeit, die jene letzten Lebensjahre verklärte, legte er mir dar, wie gut gerade diese Arbeit sich mit seinen persönlichen Verhältnissen, insbesondere mit der Notwendigkeit, sich den unabwendbaren Beanspruchungen der großen Stadt zu entziehen, vereinigen würde. Auch für die äußeren Bedingungen: ein geeignetes Laboratorium in Dahlem,

nahe seinem Hause, war bereits gesorgt, und zwei kurze Abhandlungen, die er der Akademie der Wissenschaften mitgeteilt hatte, ließen den Weg erkennen, auf dem er sich der zentralen Aufgabe nähern wollte. Aber der halb zerstörte Organismus reagierte mit fieberischer Temperaturerhöhung auf jede kleine Anstrengung, und so mußte jedes Stück Arbeit im eigentlichen Wortsinne mit einem Stück Leben bezahlt werden.

So ist er von uns geschieden. Der Mann, der mit dem Herzblute seiner Jugend der Menschheit ungeheure Gaben erkauft hatte, zwang in unermüdlicher Treue den erschöpften Organismus zu immer wieder erneutem Dienste für die Wissenschaft. Bewunderungswürdig erscheint uns der Held, der im Sturme der Schlacht unter den höchsten Erregungen eines leidenschaftlichen Kampfes das eigene Leben nicht achtet, um den Sieg seiner Sache erringen zu helfen. Aber unvergleichlich viel höher steht hier der Mann der Wissenschaft, der in stiller Sammlung, mit klarster Übersicht der Tatsachen, tagtäglich das Opfer des eigenen Lebens einer Pflicht bringt, die nur er selbst sich auferlegt hat. Aus seinen Leidensjahren haben wir eine kleine Schrift, die er unter dem Titel: Sanatoriumsbetrachtungen veröffentlicht hat. Es ist ebenso tief erschütternd wie unvergleichlich erhebend zu betrachten, wie er hier die Erscheinungen des unaufhaltsam verrinnenden eigenen Lebens mit objektiver Wissenschaftlichkeit untersucht und zur Lösung biologischer Probleme zu verwerten sich bemüht. Solcher stillen und bewußten Heldengröße gegenüber müssen wir uns fragen, ob nicht das, was er uns durch sein Sterben gelehrt hat, das Größte von allem gewesen ist!

Wilhelm Ostwald.



ALEXANDER WILLIAM WILLIAMSON[1]).

Alexander William Williamson wurde in Wandsworth am 1. Mai 1824 geboren. Sein Vater, Alexander Williamson, war schon als Knabe von Elgin nach London gekommen und hatte sich dort 1820 mit der Tochter Antonia des in London ansässigen schottischen Kaufmanns William Mc Andrew verheiratet, dessen Gemahlin Antonia, geb. Sykes, eine Engländerin war. Dieser Ehe entstammten drei Kinder: außer Alexander William eine 1822 geborene Tochter Antonia Helen und noch ein zweiter Sohn, James, der jedoch schon als Kind starb. Antonia verheiratete sich mit einem Hrn. Clark und starb als Witwe einige Jahre vor ihrem Bruder. In ihr vereinigten sich bewunderswerte Bildung mit bedeutender Charakterstärke und geistige Unabhängigkeit mit großer Herzensgüte. In den Werken einer ausdauernden und gleichzeitig gut überlegten Wohltätigkeit war sie unermüdlich. Den Lebensweg dieser Dame zu schildern, gehört nicht zu den Aufgaben dieser Zeilen; aber die Eigenschaften ihres Herzens und Verstandes verdienen hervorgehoben zu werden, da sie ein gewisses, wenn auch nur indirektes Licht auf die moralischen und geistigen Merkmale des Hauses werfen, in welchem sie neben ihrem berühmten Bruder aufwuchs.

Als Kind und auch noch das ganze Knabenalter hindurch war der junge Williamson von sehr zarter Gesundheit. Die Schwäche seiner Konstitution trat besonders in Erkrankungen der Augen zutage, und die Folge davon war, daß sich sowohl seine Eltern, wie auch die von ihnen zu Rate gezogenen Ärzte über die wahre Natur des Leidens täuschten. Es wurde eine lokale Behandlung in Angriff genommen, die jedoch das Übel lediglich verschlimmerte. Erst als Williamson 16 Jahre alt geworden war, erkannte man mit voller Deutlichkeit, daß es am besten wäre, die Augen ganz in Ruhe zu lassen und nur für eine allgemeine Besserung seiner Gesundheit zu

[1]) Autorisierte Übertragung des Soc. **87**, 605—618 [1905] erschienenen englischen Nachrufs.

sorgen. Schließlich wuchs er dann auch zu einem kräftigen Mann heran; sein rechtes Auge versagte jedoch andauernd den Dienst, und auch sein linker Arm war fast ganz ohne Kraft. Diesen recht ernstlichen physischen Mängeln zum Trotz gelang es Williamson, ein bedeutendes Lebenswerk zu vollenden.

In dem Zeitraum zwischen 1825 und 1831 verweilte Frau Williamson mit ihren Kindern viel in Brighton, wo sie Hr. Williamson, der damals Beamter des East India House war, häufig besuchte, obwohl ein jeder solcher Besuch eine ziemlich langwierige Reise mit der Postkutsche erforderte. Später kaufte Hr. Williamson dann in Wright's Lane, Kensington, ein Haus, das in einem großen Garten stand, der jetzt jedoch bebaut ist. Damals waren die jungen Williamsons häufig mit den Kindern von James Mill zusammen. John Stuart, der Älteste, welcher dem künftigen Chemiker um 18 Jahre im Alter voraus war und überdies in geistiger Hinsicht abnorm früh entwickelt erschien, dürfte allerdings kaum ein häufiger Gesellschafter des kränklichen Knaben gewesen sein. Da Mill Hrn. Williamsons nächster Vorgesetzter im East India House war, geht man wohl auch in der Annahme nicht fehl, daß sie durch ihre gemeinsame Tätigkeit mit einander bekannt geworden sind. Doch wie dem auch sein mag, Tatsache ist zweifellos, daß Hr. Williamson lange Jahre hindurch mit Mill auf vertrautem Fuß lebte und auf diesem Wege schließlich dahin kam, dessen Ansichten über Religion, soziale und pädagogische Fragen in wesentlichen Punkten zu teilen. Sicherlich ist dieser Verkehr dann auch nicht ohne Wirkung auf die geistige Entwicklung des jungen Williamson geblieben, der hierdurch in Berührung kam mit dem engsten Kreise der Utilitarier. Als weitere Folge des engen Verkehrs mit Mill ist es auch anzusehen, daß Hr. Williamson ein eifriges Mitglied jener Schar von Pfadfindern und Reformatoren auf erzieherischem Gebiete wurde, die im Jahre 1826 die Universität London gründeten, aus der dann später das University College, London, hervorging — jenes Institut, mit dem sein Sohn in so langen und innigen Zusammenhang treten sollte.

Im Jahre 1840 oder doch um jene Zeit herum ließ sich Hr. Williamson pensionieren und zog sich vom East India House zurück. Bald hernach gab er auch sein Domizil in Kensington auf, um mit seiner Familie nach dem Kontinent überzusiedeln, wo er dann mehrere Jahre hindurch vorwiegend in Frankreich und Deutschland lebte.

Im Jahre 1840 bezog der junge Williamson als Student die Universität Heidelberg. Nach den Absichten seines Vaters sollte er Arzt werden, und so hörte er denn die Vorlesungen von Leopold Gmelin

über Chemie und die von Tiedemann über Anatomie. Nicht lange danach trat er mit dem Entschluß hervor, sich ganz der Chemie zu widmen. Der Plan wurde jedoch von seinem Vater keineswegs günstig aufgenommen, da er in diesem lediglich die Vorstellung eines Schaufensters erweckte, in welchem helles Licht durch eine Reihe dickbäuchiger blauer und gelber Flaschen hindurchfiel. Schließlich gelang es jedoch dem jungen Studenten, seinen Vater über die wahren Ziele seines Ehrgeizes aufzuklären und von ihm die Erlaubnis zur Fortsetzung seiner Studien in der gewünschten Richtung zu erlangen. Hierin wurde er auch von Prof. Gmelin unterstützt, der zwar anfangs die Befürchtung hegte, daß die Laufbahn eines Chemikers durch einen verkrüppelten Arm und ein erblindetes Auge unmöglich werden müßte, auf den aber schließlich doch der Eifer und die Intelligenz seines Schülers einen so großen Eindruck machten, daß er den Eltern mitteilte, ihr Sohn würde sicherlich einmal ein tüchtiger Chemiker werden.

In den Jahren, von welchen hier die Rede ist, war Gießen in einem Maße, wie dies niemals vorher oder später von irgend einer anderen Stadt erreicht worden ist, das Zentrum chemischer Tätigkeit. Das Gießener Laboratorium war das erste, das speziell für die Aufnahme von Studenten eingerichtet worden war, und in ihm schufen dann das Wirken des genialen Liebig und dessen wundersame Fähigkeit, den eigenen Enthusiasmus auch seinen Schülern mitzuteilen, eine neue Ära der chemischen Lehr- und Untersuchungsmethoden. Dorthin kam Williamson im April des Jahres 1844, und er verlebte dann zwei Jahre im Hause des Professors der Philosophie Hillebrand. Im ersten Semester arbeitete er im Laboratorium und hörte gleichzeitig die Vorlesungen von Bischoff über Physiologie. In einem Briefe an seinem Vater spricht er von dem »klaren und eindrucksvollen Stil« dieser Vorlesungen, die des morgens um 7 Uhr begannen, und fügt dann hinzu: »Ich stehe jeden Morgen regelmäßig vor sechs auf, ohne mich wecken zu lassen«. Die erste Vorlesung, die er bei Liebig hörte, scheint ihn dagegen etwas enttäuscht zu haben, denn er fand sie »wegen der durchaus elementaren Weise, in welcher das Thema behandelt wurde, ziemlich langweilig« und fügt hinzu, daß er auch »von der Art des Vortrags nicht sonderlich entzückt sei«. Charakteristisch für den Aufenthalt in Gießen scheint Williamsons großer Fleiß gewesen zu sein: der junge Chemiker gewann ein enthusiastisches Interesse für seine Arbeit und gestattete sich keinerlei Zerstreuungen mit Ausnahme solcher Leibesübungen, von welchen er, wie in erster Linie vom Spazierengehen, fühlte, daß sie seiner Gesundheit nützlich seien. Hin und wieder nahm er auch an einer »Landpartie« teil, aber nur sehr selten erwähnt er, daß er sich an einem Tanz beteiligt habe. Der Ernst und Eifer der übrigen Studenten des

Laboratoriums machten einen tiefen Eindruck auf ihn, was er mit den Worten zum Ausdruck gebracht hat: »Die Studentenschaft in Gießen scheint gegenüber dem Heidelberger Durchschnittsmaß eine höhere Klasse darzustellen; die Studenten strömen hier von allen Weltteilen zusammen, um wissenschaftlich zu arbeiten, und beschäftigen sich mit keinen anderen Dingen«. Dann fährt er fort: »Die Chemiker spielen natürlich die erste Rolle und sind im allgemeinen sehr geachtet«. Unter den Engländern, die zu Williamsons Zeit in Gießen lebten, sind Hodges, Blyth, Walter Crum, Brodie und Sheridan Muspratt zu nennen. Anderson aus Glasgow war ihm als Hausgenosse bei Prof. Hillebrand unmittelbar voraufgegangen.

Die Tätigkeit in Gießen zeitigte schießlich die Veröffentlichung der ersten wissenschaftlichen Arbeit Williamsons, welche »Die Zersetzung der Oxyde und Salze durch Chlor« zum Gegenstand hatte. Bald hernach erschienen dann Mitteilungen »Über Ozon« und »Die blauen Verbindungen des Cyans und Eisens«, und zwar ebenfalls in den Memoirs and Proceedings of the Chemical Society. Das Material zu einer Notiz »Über die Konstitution des Önanthols«, die er erst nach seiner Abreise aus Gießen publiziert hat, ist ebenfalls noch dort gesammelt worden.

Die Zahl der Schüler, die Liebig ausbildete, war bekanntlich eine ungeheuer große, und dementsprechend sind auch die Arbeiten, die aus seinem Laboratorium hervorgingen, fast nicht mehr zu zählen; im Hinblick hierauf ist jedoch der Hinweis vielleicht nicht ohne Interesse, daß Liebig zu den in jenen Veröffentlichungen mitgeteilten Resultaten keineswegs auf dem Wege gelangte, daß er seine Schüler allzu frühzeitig zu eigenen Untersuchungen veranlaßte, bevor sie in den handwerksmäßigen Arbeiten des Faches gründlich durchgebildet waren. So erhielt auch Williamson, der schon etwas länger als einen Monat in Gießen gearbeitet hatte, als er Liebig den Vorschlag machte, eine Untersuchung über die niederen Oxyde des Jods in Angriff nehmen zu dürfen, von dem Meister die Antwort, das sei eine aussichtslose Aufgabe, und er solle statt dessen lieber noch einige Aschenanalysen ausführen.

Ein Thema, das Williamson in dem ersten Jahr seines Gießener Aufenthaltes viel beschäftigt zu haben scheint, war die Theorie des Galvanismus, die, wie sie damals von Gmelin vorgetragen wurde, seiner Ansicht nach »in jeder Hinsicht unvollkommen, unzulänglich und gezwungen« war. »Ein System, das bei weitem einfacher und natürlicher zu sein scheint« wurde dann von ihm ausgedacht und auch zu Papier gebracht. In seinen Briefen an die Eltern nimmt er um jene Zeit wiederholt auf elektrische Versuche Bezug,

mit denen er sich beschäftigte, und im April 1845 spricht er von einer Abhandlung über Elektrizität, die er Liebig unterbreitete, und deren Aufnahme eine weit günstigere gewesen sein muß, als er erwartete, »zumal es die Theorie von Humphry Davy war, die ich anzugreifen wagte«. Unter Zustimmung von Williamson schickte Liebig das Manuskript an Buff. Letzteren nennt Williamson einen Mann, »der die fundamentalen Prinzipien, welche ich als falsch betrachte, für ganz zweifellos richtig hält«. Sehr amusant ist die kriegerische Stimmung, in der Williamson die Vorteile erörtert, die ihm aus der Kritik Buffs erwachsen dürften: »Auf diesem Wege wird die erste kritische Prüfung meiner Theorie von jemand vorgenommen werden, der mir persönlich freundlich gesinnt ist, während im anderen Fall meine Gedanken der direkten Kritik durch die Öffentlichkeit ausgesetzt wären. Das zu erwartende erste Scharmützel wird, noch bevor die Publikation erfolgt, mich schon mit der Verteidigungsart meiner Gegner besser vertraut machen. Ich werde bereits einige Anhaltspunkte für den Plan gewinnen, nach welchem der spätere Krieg geführt werden muß, und dementsprechend meine Streitkräfte leichter sammeln und für die Schlacht aufstellen können, als wie dies sonst möglich sein würde.«

Augenscheinlich ist aber die Abhandlung, auf welche Williamson — damals wenigstens — einen so großen Wert legte, niemals veröffentlicht worden. Es erscheint auch nicht unmöglich, daß der freundliche Empfang, den Liebig dem Entwurf bereitete, mehr auf das Konto einer freundschaftlichen Gesinnung für den Autor und einer allgemeinen hohen Auffassung von dessen Fähigkeiten zu setzen ist, als auf eine Übereinstimmung mit den speziellen Ansichten, die der Verfasser in seinem Manuskript entwickelte. Anscheinend ohne sich zu der wissenschaftlichen Frage selbst zu äußern, lobte Liebig die Sprache und den Stil und gab seiner Überraschung darüber Ausdruck, daß der Verfasser »das Deutsche schon so gut beherrsche«.

Williamson war natürlich auch darüber hoch erfreut, daß Liebig ihm im Verlaufe der Unterredung über die Abhandlung aus dem Gebiete der Elektrizität den Vorschlag machte, er solle sich den Titel eines Doktors der Philosophie erwerben. Im Hinblick auf die besondere Art des in Rede stehenden akademischen Grades fügt Williamson dann hinzu: »Es ist dies eine Ehre, die, wie ich höre, Liebig erst zwei Personen vor mir erwiesen hat.« Im August des Jahres scheint Williamson dann auch tatsächlich das Doktor-Examen abgelegt zu haben.

Nach dem Sommer von 1845 unterbrach Williamson eine Zeitlang seine chemischen Studien, um sich der Mathematik und Physik zu widmen. Seine mathematischen Studien führte er unter der An-

leitung von Zamminer aus, während er Physik bei Buff hörte, der ihm besondere Förderung zu Teil werden ließ und ihm auch das Arbeiten im physikalischen Kabinett gestattete. Hierauf spielt Williamson augenscheinlich an, wenn er sagt: »Mir wurde die Benutzung einer Einrichtung gestattet, zu der bisher noch kein Student in Gießen Zutritt gehabt hat, da sie nur für den Gebrauch der Vortragenden bestimmt ist.« Zur gleichen Zeit hörte er fünfmal in der Woche die Vorlesungen Hillebrands über »Literaturgeschichte«; diese fanden des Abends statt, und »füllten so nützlich eine Stunde aus, die sonst wahrscheinlich anderweitig für irgendeinen Zweck vergeudet worden wäre.«

Im Sommer 1846 ging Williamson nach Paris, wo er drei Jahre blieb. In dieser Zeit beschäftigte er sich vorwiegend mit der höheren Mathematik: John Stuart Mill hatte dem älteren Williamson Auguste Comte als denjenigen Mann in Europa empfohlen, der am besten zur Vervollständigung einer wissenschaftlichen Erziehung befähigt sei, und so wurde denn der jüngere Williamson Schüler von Comte. Er hörte dreimal wöchentlich eine mathematische Vorlesung und brachte im Kreise anderer Schüler seine Abende oft in Comtes Haus zu. Dieser lange und vertraute Verkehr mit einem Mann wie Comte kann — zumal in den so empfänglichen Jahren des frühen Mannesalters — nicht ohne Einfluß auf die weitere Entwicklung der geistigen Anlagen Williamsons geblieben sein, und dieser Einfluß zeigt sich dann wohl auch in einer gewissen Vorliebe für Verallgemeinerungen, die sich manchmal bei Williamson findet, sowie in gelegentlichen Redewendungen.

Trotz der mathematischen Studien beschäftigte sich Williamson noch weiter mit Chemie. Er richtete sich in seinem Hause in Paris (8, Rue des Francs Bourgeois) ein Laboratorium ein, und es gelang ihm im Verlaufe der dort ausgeführten Arbeiten, Harnstoff und Kohlensäure durch direkte Oxydation von Oxamid mit Quecksilberoxyd zu gewinnen. Dieses Ergebnis seiner Versuche legte er in einer Abhandlung nieder, die er 1847 auf dem Italienischen Wissenschaftlichen Kongreß in Venedig vortrug. Bei dieser Gelegenheit spricht er auch davon, daß er »mit einer ausgedehnten Untersuchung beschäftigt gewesen sei, deren Gegenstand die Aufklärung einiger noch dunkler chemischer Vorgänge von fundamentaler Bedeutung bilde. Die Ansichten, zu denen er hierbei gekommen sei, seien durch seine früheren Studien angeregt und dann weiter entwickelt worden«. Ungefähr um dieselbe Zeit spricht er von seiner Absicht, »eine Untersuchung über die Gesetze der chemischen Einwirkung« weiter fortzuführen. Vielleicht ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Untersuchungen, die allerdings niemals veröffentlicht worden sind, sich auf seine Ansichten

über den Austausch von Atomen in benachbarten Molekülen beziehen, denen er ein oder zwei Jahre später so nachdrücklich Ausdruck gegeben hat.

Im Beginn des Jahres 1849 wurde Williamson in Paris mit Graham bekannt, der ihn ermutigte, sich um die Professur für analytische und praktische Chemie am University College in London zu bewerben, die damals infolge des Ablebens ihres ersten Inhabers, George Fownes, neu zu besetzen war. Williamson folgte diesem Rat; seine Berufung fand statt, und im folgenden Oktober übernahm er seine amtlichen Pflichten.

Er begann seine akademische Laufbahn mit einer öffentlichen Vorlesung, die er als Einleitung zu den Kursen der Faculty of Arts and Laws hielt. Es ist vielleicht nicht unbillig, wenn man behauptet, daß der Titel »Development of Difference the Basis of Unity« das Beste an dieser Vorlesung war. Der Vortrag als Ganzes bereitet Enttäuschungen, denn er besteht im wesentlichen aus ziemlich nahe liegenden Verallgemeinerungen, die in ein philosophisches Gewand gekleidet sind, aber zu keinem bestimmten Ergebnis führen. Trotzdem gratulierte Graham dem Vortragenden in seiner gütigen Weise, belobte ihn aber nur wegen seiner musikalischen Stimme.

Die ersten Jahre, die Williamson am University College zubrachte, bedeuten für ihn eine Zeit besonders eifriger Tätigkeit und bemerkenswerter Produktivität. Schon im ersten Semester erschien seine denkwürdige Abhandlung über die Bildung der Äther, und an sie schlossen sich dann rasch mehrere ebenfalls beachtenswerte Mitteilungen seiner Schüler an. Von diesen seien die Arbeiten von Duffy über das Stearin und von Wills über den Heptylalkohol hervorgehoben. Besonders fruchtbar war das Studienjahr 1853—1854, in welchem nicht weniger als sechs von ihm selbst bezw. seinen Schülern herrührende Veröffentlichungen publiziert wurden. Damals war Williamson ein ausgezeichneter Lehrer; er war stets im Laboratorium anwesend und ging von einem Studierenden zum andern, das Interesse eines jeden an der Arbeit weckend oder aufrecht erhaltend, und immer bereit, Schwierigkeiten, bei welchen er um Rat gefragt wurde, zu beheben. Dann und wann, wenn Graham zum Fernbleiben gezwungen war, hielt Williamson auch an dessen Stelle die Vorlesung über allgemeine Chemie; eine solche Gelegenheit wurde von einigen Studenten immer mit besonderer Freude begrüßt, da er ihnen selbst die langweiligsten Themen durch die Frische seiner Vortragsweise interessant zu machen schien und auch auf die bestbekannten Gegenstände noch ein neues Licht zu werfen wußte. Im Laboratorium war er geradezu unerschöpflich an neuen Gedanken und Kunstgriffen. Wenn es ein tradi-

tionelles Verfahren gab, mit dessen Hilfe man eine bestimmte Operation durchführte, so war dies für ihn nur ein um so stärkerer Antrieb, zu versuchen, ob die Aufgabe nicht auch auf einem anderen als auf dem althergebrachten Wege gelöst werden könne. Die bei solchen Gelegenheiten von ihm aufgefundenen neuen Methoden waren sicherlich nicht immer Verbesserungen von bleibendem Wert; sie hatten aber doch das Gute, seine Schüler davor zu bewahren, daß sie einer stereotypen Routine verfielen und sich den Gedanken zu eigen machten, daß eine Sache, die nun einmal so gemacht wurde, nicht auch anders gemacht werden könnte. Williamson gab niemals zu, daß eine experimentelle Schwierigkeit unüberwindbar sei und pflegte zu sagen: »Wenn Sie sich erst einmal darüber völlig im klaren sind, was Sie zu tun haben, so wird sich auch immer ein Weg finden, auf dem Sie zum Ziel kommen müssen.«

Kekulé, Odling und Brodie gehörten damals zu seinen regelmäßigen Besuchern, und in den Unterhaltungen mit diesen Männern, die in dem kleinen, am Ende des Laboratoriums gelegenen Zimmer Williamsons stattfanden, ist sicherlich wohl auch der Samen ausgestreut worden, aus welchem sich dann manche chemische Theorie jener Zeit entwickelt haben mag.

Williamsons Hauptleistung ist zweifellos seine Theorie der Ätherbildung. Diese wurde von ihm zuerst in einer Abhandlung bekannt gegeben, die er vor der British Association in Edinburgh am 3. August 1850 verlas, und die später im Philosophical Magazine[1]) abgedruckt wurde. Eine mit mehr Einzelheiten ausgestattete Publikation erfolgte dann zwei Jahre später in dem Quarterly Journal der Chemical Society. Als er die Untersuchungen, deren Ergebnisse in den genannten Publikationen niedergelegt sind, in Angriff nahm, war sein leitender Gedanke, vom gewöhnlichen Alkohol aus zu den höheren Gliedern der homologen Reihen aufzusteigen. Zu diesem Zweck löste er metallisches Kalium in absolutem Alkohol, wodurch der sechste Teil des im Ausgangsmaterial vorhandenen Wasserstoffs durch das Metall verdrängt wurde, und dann versuchte er, durch Behandeln der Kaliumverbindung mit Äthyljodid das Metall durch Äthyl zu ersetzen. Das hierbei gewonnene Produkt hatte zwar die von vornherein erwartete Zusammensetzung, war aber zur Überraschung Williamsons kein neuer Alkohol, sondern nichts anderes, als der gewöhnliche Äther. Die Erklärung, die Williamson für dieses Ergebnis fand, erscheint jetzt so selbstverständlich, daß wir uns nur mit einer gewissen Anstrengung darüber klar werden können, warum überhaupt eine Deutung der Reaktion

---

[1]) l. c. [3] **37**, 350—356 [1850].

notwendig war; um jene Zeit dagegen stellte sie einen Schritt von ungeheurer theoretischer Bedeutung dar.

Bis zu der Zeit, von der hier die Rede ist, waren die gebräuchlichen Vorstellungen über die Konstitution chemischer Verbindungen stark durch die Annahme von binären Kombinationen beeinflußt; diese Vorstellungen rührten noch aus jener Periode in der Geschichte unserer Wissenschaft her, in welcher die Metallsalze die einzigen, jedem Chemiker wohl vertrauten Stoffe darstellten. Die Salze wurden als sekundäre Verbindungen betrachtet, die hervorgingen aus der Vereinigung zweier primärer Komponenten: einem Metalloxyd und einer (wasserfreien) Säure. Die sogenannten Doppelsalze faßte man als tertiäre Verbindungen auf, die aus der Vereinigung von zwei sekundären Verbindungen hervorgingen. In Bezug auf die hydratisierten Säuren und Basen nahm man an, daß sie Wasser enthielten; letzteres wiederum betrachtete man als einen vielleicht unvermeidlichen, aber nicht wesentlichen Bestandteil. Im Sinne dieser Auffassung war Ätzkali KO, Aq ($O = 8$) und Schwefelsäure SO_3, Aq. Der gleiche Ideengang hatte zur Auffassung des Äthers als Äthyloxyd, C_2H_5O, geführt, während der Alkohol das hydratisierte Oxyd, C_2H_5O, HO, darstellte. Allerdings hatten schon Laurent und Gerhardt die Ansicht vertreten, daß die Moleküle dieser beiden Substanzen die gleiche Menge Sauerstoff enthielten, nämlich je ein Atom von doppelt so großer Masse, wie man gewöhnlich annahm; aber ihre Argumente, die sich im wesentlichen auf Betrachtungen über das Molekularvolumen im dampfförmigen Zustande stützten, hatten bis dahin nur in einem ziemlich kleinen Kreise von Chemikern Anklang gefunden. Das Verdienst, das sich Williamson erworben hat, besteht nun in erster Linie darin, daß er die wahren genetischen Beziehungen zwischen Alkohol und Äther aufklärte, und daß er dann weiterhin mit Hilfe eines Verfahrens, welches dem absoluten Beweis so nahe kam, wie dies bei chemischen Konstitutionsfragen möglich ist, dartat, daß die Bildung des Äthers aus dem Alkohol nicht unter Verlust der Elemente eines Moleküls Wasser vor sich geht, sondern unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das Radikal C_2H_5. Ferner zeigte er, daß die Moleküle des Wassers, des Alkohols und des Äthers sämtlich die gleiche Menge Sauerstoff enthalten, und daß diese drei Substanzen eine regelrechte Reihe bilden, in welcher die Beziehung des mittleren Gliedes, des Alkohols, zu einem der beiden an den Enden stehenden Glieder dieselbe ist, wie die des anderen Endgliedes zu ihm selbst.

In zweiter Linie wies er dann noch nach, daß bei dem gebräuchlichen Prozeß der Ätherifizierung des Alkohols mit Hülfe von Schwefelsäure der Austausch eines Wasserstoffatomes gegen die Gruppe C_2H_5

zwischen der Säure und dem Alkohol zunächst in der einen und dann in der anderen Richtung stattfindet. Gleichzeitig vertrat er die Auffassung, daß es sich bei diesen Vorgängen nur um ein spezielles Beispiel für die Vorgänge handelt, die sich in allen Fällen in den Flüssigkeiten abspielen, daß nämlich die Moleküle einer Flüssigkeit nicht unabänderlich aus den gleichen individuellen Atomen bestehen, sondern daß sich diese Moleküle ständig zersetzen und dann wieder von neuem aufbauen, indem sie die entsprechenden Atome mit anderen Molekülen austauschen. Wenn die in solcher Weise ihre Atome untereinander austauschenden Moleküle von ähnlicher Art sind, so werden die bei dem Austausch der Atome sich bildenden Produkte ebenfalls von ähnlicher Art sein. Sind aber Moleküle von anderer Art vorhanden, so wird der Austausch der Atome zur Entstehung neuer Produkte führen. Diese Vorstellung läßt sich in ihrer einfachsten Form wie folgt verdeutlichen. Der Austausch der Atome zwischen zwei Molekülen von der Zusammensetzung AB und CD gibt Veranlassung zur Entstehung der Moleküle AD und BC, aus denen dann wieder AB und CD hervorgehen werden. Demzufolge müssen in einem gegebenen Moment an Stelle von zweien gleichzeitig vier verschiedene Arten von Molekülen neben einander vorhanden sein, und die scheinbare Konstanz der Zusammensetzung eines bestimmten Teiles des Gemisches rührt lediglich davon her, daß die Zahl der Umwandlungen in der einen Richtung in jedem Zeitabschnitt im wesentlichen genau ebenso groß ist, wie die Zahl der Umwandlungen in der anderen Richtung.

Wenige Jahre später ist dann Clausius, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen, und bekanntlich sind dann dessen Ansichten von Arrhenius und anderen weiter entwickelt und für die Erklärung einer bedeutenden Anzahl von Phänomenen chemischer Natur verwertet worden.

1851, ein Jahr nach der Veröffentlichung seiner ersten Abhandlung über das Problem der Ätherifikation, publizierte Williamson eine weitere Mitteilung, die »Über die Konstitution der Salze« betitelt war. In dieser zweiten Abhandlung führte er den ursprünglichen Gedankengang weiter aus und zeigte dessen Anwendbarkeit auf eine sehr große Zahl verschiedener Beispiele. Bei dieser Gelegenheit betont er, daß sich die Moleküle des Wassers, des Alkohols und des Äthers auf den gleichen Typus beziehen lassen, was er durch die Formeln:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O, \quad \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O$$

zum Ausdruck bringt. Die Quintessenz dieser zweiten Mitteilung ergibt sich aus den folgenden Sätzen: »Ich glaube, daß für die gesamte

anorganische Chemie und auch für die bestbekannten organischen Verbindungen ein einziger Typus ausreichend sein wird, und zwar der des Wassers, dessen Zusammensetzung man durch die Formel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O$ wiedergeben kann, in welcher zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden erscheinen. In vielen Fällen wird man jedoch zu einem Multiplum dieser Formel seine Zuflucht nehmen müssen, und wir werden gleich sehen, daß wir auf diesem Wege zu einer Erklärung der Unterschiede zwischen einbasischen und zweibasischen Säuren gelangen ....«

Die in dieser Abhandlung entwickelte Vorstellung in Bezug auf den »Wasser-Typus« wurde sofort von Gerhardt, Odling, Kekulé und einer ganzen Reihe jüngerer Chemiker der damaligen Zeit angenommen. Die Auffindung des Äthylamins durch Wurtz und die sich anschließenden Entdeckungen des Diäthyl- und Triäthylamins, sowie der entsprechenden Derivate des Anilins durch Hofmann machten die Chemiker dann rasch mit dem Gedanken vertraut, daß eine große Zahl von Verbindungen existieren müsse, deren Verhalten und Konstitution sich am besten verstehen ließe, wenn man die Annahme machte, sie seien sämtlich nach dem Typus des Ammoniaks gebaut. Williamson seinerseits wies darauf hin, daß man die gegenseitigen Beziehungen einer noch größeren Klasse von chemischen Verbindungen dadurch aufklären könne, daß man sie als nach dem Typus »Wasser« konstituiert betrachte. Dieser Gedanke ist seitdem den Chemikern so vertraut geworden, daß seine eingehendere Erläuterung an dieser Stelle entbehrlich erscheint.

Im Jahre 1854 legte Williamson der Royal Society eine Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure vor, deren wichtigstes Ergebnis die Auffindung des Sulfuryl-chlorohydrats ist, das, wie sich aus den folgenden Formeln ergibt:

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}, \qquad SO_2\begin{matrix}Cl\\ \\ H\end{matrix}O, \qquad SO_2\begin{matrix}H\\ O\\ O\\ H\end{matrix}.$$

eine Mittelstellung zwischen dem Sulfurylchlorid und der Schwefelsäure einnimmt. Auf die Bildung der neuen Substanz legte Williamson besonderen Wert, da sie einen Beweis für die zweibasische Natur der Schwefelsäure darstellt, die um jene Zeit noch keineswegs allgemein angenommen wurde. Das Sulfuryl-chlorohydrat ist aber auch aus dem Grunde von theoretischem Interesse, weil es das erste Beispiel für jene Klasse von Verbindungen darstellt, die sich von einem »gemischten Typus« ableiten. Diese Art der Formulierung ist dann später von Kekulé und anderen vielfach angewendet worden, besonders

ders, wenn es galt, die gegenseitigen Beziehungen bestimmter organischer Stoffe zu einander klarzustellen.

Eine der fundamentalsten Fragen aus dem Gebiete der chemischen Theorie, die in den Jahren, von denen hier die Rede ist, zur Diskussion standen, war das Atomgewicht des Sauerstoffs, oder — was im Effekt auf das Gleiche herauskommt — die Frage, ob ein Molekül Wasser ein oder zwei Atome Wasserstoff enthielt. Tatsächlich gab es auch kaum eine Frage aus dem Bereich der chemischen Konstitutionslehre, die hiermit nicht direkt oder indirekt zusammenhing. Es muß nun offen zugestanden werden, daß zu der seit langer Zeit ganz allgemein anerkannten Lösung dieser Streitfrage von keinem Chemiker wirkungsvollere Beiträge geliefert worden sind, als von Williamson durch die Tatsachen und Argumente, die sich in den Abhandlungen finden, die eben besprochen worden sind.

Im Jahre 1855 verzichtete Graham auf den Lehrstuhl für Chemie am University College, da er zum Direktor der Münze ernannt worden war. Zu seinem Nachfolger wurde Williamson gewählt, der gleichzeitig aber noch seinen früheren Lehrauftrag für analytische und praktische Chemie behielt. In beiden Ämtern hat er dann bis zu seinem Rücktritt vom College (im Jahre 1887) gewirkt. Die vielen, ihm aus seinem Doppelamt erwachsenden Pflichten hat er mit großer Energie wahrgenommen, wobei er viel Arbeit und auch Geld auf die Vorbereitung und Erläuterung seiner Vorlesungen durch Versuche verwendete. Zu seiner Unterstützung stellte er im ersten Vortragszyklus seinen früheren Schüler, den damaligen Dr. und jetzigen Sir Henry Roscoe als Vorlesungsassistenten an.

Einige wenige Worte über die Tätigkeit Williamsons am University College mögen hier noch angeführt werden. Seine Wirksamkeit als Lehrer wurde durch einen klaren und eindrucksvollen Vortrag erhöht, und wenn es auch in einem Zuhörerkreise, der sich zum großen Teile aus Studenten der Medizin zusammensetzte, natürlich immer eine größere Zahl von Leuten gegeben haben mag, die ihm nur mit oberflächlicher Aufmerksamkeit folgten, so dürften doch alle diejenigen, die zu ihm kamen, um zu lernen, seine Vorlesung niemals langweilig oder nicht genügend lehrreich gefunden haben. In späteren Jahren wurde seine Zeit allerdings durch die Anforderungen, die andere wissenschaftliche Körperschaften an ihn stellten, sehr stark in Anspruch genommen, so durch die Chemical und die Royal Society, die British Association, die Society of Telegraph Engineers (die heutige Institution of Electrical Engineers), zu deren Mitbegründern er gehörte, ferner durch die University of London und eine große Zahl anderer, teils ständiger, teils nur vorübergehender Organisationen, zu welchen dann noch zahllose Versammlungen und Ausschüsse kamen, die mit

der Tätigkeit des College selbst in Zusammenhang standen. Bei dieser Gelegenheit sei hervorgehoben, daß sein klarer Blick und die Geradheit und Offenheit, mit welcher er alles vertrat, was er für verständig und richtig hielt, ihm großen Einfluß bei seinen Kollegen und im Council verschafften. Bei der Einführung und Förderung mancher wichtigen Reformen und Verbesserungen im Arbeitsplan und in der Organisation des College nahm er eine leitende Stelle ein, so z. B. bei der Angliederung einer Faculty of Science. Auf seine Anregung hin wurde auch die Einrichtung getroffen, daß die sich dem Ingenieurwesen widmenden Studenten im Laboratorium zu arbeiten hatten; unter seiner Mitwirkung wurde so ein neues System für die Ausbildung von Ingenieuren ins Leben gerufen, das dann bald von jeder Ingenieurschule Englands eingeführt worden ist. Ebenso war er einer der allerersten Vorkämpfer, als es sich um die Einrichtung der verschiedenen wissenschaftlichen Grade bei der Londoner Universität handelte. In zwei Perioden zu je fünf Jahren fungierte er auch als Examinator für die Universität; Mitglied des Senats war er von 1874 ab.

Eine natürliche Folge dieser vielseitigen Betätigung war, daß er in den späteren Jahren seiner Wirksamkeit als Professor sich gezwungen sah, die ins einzelne gehende Beaufsichtigung des Laboratoriums mehr und mehr seinen Assistenten anzuvertrauen.

Der Gedanke, daß zwischen miteinander in Berührung kommenden Molekülen ein Austausch von Atomen eintreten würde, der zuerst in der weiter oben besprochenen Abhandlung über die Ätherifikation zum Ausdruck gekommen war, hat Williamson noch lange Zeit beschäftigt. Im Herbst des Jahres 1856 begann er eine Reihe von Versuchen mit dem Ziel, die Bedingungen aufzuklären, welche die Art dieses Austausches in irgendeinem bestimmten Fall beeinflußen. Seinen ersten Versuchen in dieser Richtung lag der Plan zugrunde, bei einer gewissen Temperatur abgewogene Mengen von Äthylchlorid mit wäßrigen Lösungen von Silbernitrat, deren Konzentration bekannt war, längere Zeit in Berührung zu lassen und dann die Mengen von Silberchlorid festzustellen, die sich in bestimmten Zeitabschnitten bildeten. Gelegentlich der Herstellung des für diese Versuche nötigen Äthylchlorids stieß ihm infolge einer Explosion ein Unfall zu, bei dem er im Gesicht stark zerschnitten und verbrannt wurde, bei dem er jedoch glücklicherweise keinen dauernden Schaden davontrug. Die betreffenden Versuche sind übrigens niemals zum Abschluß gelangt.

Bald nach 1860 begann er sich lebhaft für die praktischen Anwendungen der Wissenschaft zu interessieren, und mehrere Jahre hindurch hegte er dann sanguinische Hoffnungen, durch Anwendung von Dampf unter hohem Druck wesentliche Verbesserungen auf dem Ge-

biete der Technik des Dampfes erreichen zu können. Einige Jahre später kaufte er ein Stück Land in der Nähe von Willesden Junction und ließ dort auch einige Gebäude errichten, in welchen er verschiedene chemische Prozesse in fabrikmäßigem Maßstabe ausführen wollte. Die ungeheuer weiten Ausblicke, welche Siemens durch die Erfindung seines Regenerativ-Ofens eröffnet hatte, machten auf Williamson einen sehr tiefen Eindruck und veranlaßten ihn, sich an der Landore Siemens Steel Company aktiv zu beteiligen.

In Gemeinschaft mit Dr. W. J. Russell arbeitete er ein Verfahren zur Analyse von Gasen aus, in welchem die Berücksichtigung der Veränderungen von Druck und Temperatur wesentlich vereinfacht erscheint. Der leitende Grundgedanke war hierbei der folgende: Es wurde neben das Rohr, welches das zu messende Gas enthielt, so nahe, daß die Temperaturen in beiden Röhren gleich sein mußten, ein zweites Rohr gestellt, in welchem sich eine gewisse Menge Luft befand, deren Druck etwas kleiner als der der Atmosphäre war. Wollte man mit diesem Apparat eine Messung vornehmen, so hob oder senkte man das letzterwähnte Rohr zunächst soweit, daß das in ihm vorhandene Quecksilber sich an einer bestimmten Marke einstellte, und brachte die eingeschlossene Luft hierdurch auf ein bekanntes Volumen. Dann hob oder senkte man das Meßrohr soweit, daß der Meniskus des darin befindlichen Quecksilbers sich in gleicher Höhe befand, wie in dem mit Luft gefüllten Rohr. Es ist leicht zu ersehen, daß man bei Anwendung dieses Kunstgriffes der Notwendigkeit enthoben ist, den Druck und die Temperatur zu kennen, unter deren Einfluß das zu messende Gas im gegebenen Augenblick steht. Erinnert man sich ferner, daß für ein als vollkommen gedachtes Gas die Gleichung gilt:

$$\frac{pv}{273 + t} = \text{Konstante} \times \text{Masse des Gases},$$

so sieht man, daß, da das Volumen der eingeschlossenen Luft bei jeder Ablesung immer gleich groß gemacht wird, der Bruch $\frac{p}{273 + t}$ konstant sein muß, und zwar sowohl für das zu untersuchende Gas, als auch für die Luft Geltung hat; demzufolge muß die Masse des Gases proportional seinem Volumen sein.

Ein anderer Gedanke, der mit seinen chemischen Berechnungen über die Gase im Zusammenhang stand und von ihm mit Ausdauer vertreten wurde, war die Definition von »einem Volumen« eines Gases, d. h. von 11.19 l bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck. Die genannte Zahl stellt unter den angegebenen Bedingungen das Volumen dar von 1 g Wasserstoff oder der äquivalenten Menge irgend eines anderen, nahezu vollkommenen Gases. So nützlich auch eine derartige, durch Konvention festgelegte Zahl in manchen Fällen sein mag, so erweist

sie sich doch als überflüssig, wenn man im Auge behält, daß für 1 g jedes beliebigen, annähernd vollkommenen Gases unter allen Bedingungen die Gleichung gilt:

$$\frac{pv}{273 + t} = 3094 \times \frac{\text{Masse in Grammen}}{\text{1 Gramm-Äquivalent}},$$

in welcher t die Temperatur in Zentigraden, v das Volumen in Kubikzentimetern und p den Druck in Zentimetern Quecksilber bedeutet.

Im Jahre 1865 ließ Williamson mit Hilfe der Clarendon Preß ein elementares Lehrbuch der Chemie erscheinen, das den Titel führte: »Chemistry for Students« und mehrere Auflagen erlebte. Die Ziele, die das Buch verfolgte, werden in der Vorrede wie folgt erläutert: »Das vorliegende kleine Werk soll dem Studenten der Chemie einen Überblick über die interessantesten und nützlichsten Tatsachen aus dem Bereiche unserer Wissenschaft geben und ihn mit den wichtigsten Anschauungen vertraut machen, die sich aus dem Studium dieser Tatsachen ergeben haben.«

»Meine Erklärungsmethode unterscheidet sich von der in den meisten anderen chemischen Lehrbüchern gebräuchlichen: Ich beschreibe die einzelnen Tatsachen, vergleiche sie mit einander und leite die Gedanken des Lesers so auf die allgemeinen Prinzipien hin, während in anderen Büchern die allgemeinen Prinzipien meist vorangestellt werden und dann erst die Aufzählung der einzelnen Tatsachen folgt, durch welche sie erläutert werden.«

Bei der Bearbeitung dieses Buches wurde er veranlaßt, seine Aufmerksamkeit auch verschiedenen Fragen der chemischen Terminologie zuzuwenden, die damals noch in Fluß waren. Die Schlußfolgerungen, zu denen er bei dieser Gelegenheit kam, verwertete er zwar schon für den Text, machte sie aber gleichzeitig zum Gegenstand einer Abhandlung, die er der Chemical Society vorlegte. Die Hauptpunkte, die er in dieser Mitteilung besonders hervorhob, waren die systematische Anwendung von Namen wie Natriumchlorid, Silbernitrat, Wasserstoff-kalium-sulfat, Wasserstoff-dinatrium-phosphat, Methylacetat u. dergl. an Stelle von Chlornatrium usw., ferner die Übertragung der Bezeichnung »Säure« auf Stoffe wie CO_2, SO_3, N_2O_5. Die Verbindung H_2SO_4 nannte er Wasserstoffsulfat, den Körper HNO_3 Wasserstoffnitrat oder einfach Sulfat bezw. Nitrat.

Auf die Empfehlung des damaligen Hrn. und jetzigen Sir Augustus Prevost, der Mitglied des Councils des University College London war, wurden fünf junge japanische Adlige von Hrn. Matheson, einem der Inhaber der Firma Jardine, Matheson & Co., der Fürsorge Williamsons anvertraut. Dies war im November 1863, als die japanische Wissenschaft gerade ihre ersten Verbindungen mit der europäischen gelehrten Welt anknüpfte. Die jungen Männer hatten

— zum Teil unter angenommenen Namen — ihr Vaterland unter Gefahr für ihr Leben verlassen und waren nach England gekommen, um dort ein systematisches Studium der europäischen Wissenschaft und Kultur zu beginnen. Sie hätten kaum eine gütigere und einsichtigere Anleitung und Beaufsichtigung finden können, als wie sie ihnen durch Williamson zuteil wurde. Drei von ihnen, darunter auch der jetzt weltbekannte Marquis Ito, lebten in seinem Hause, einer von ihnen sogar nahezu vier Jahr lang; nach ihrer Rückkehr in die Heimat erlangten sie sämtlich einflußreiche und wichtige Stellungen. Zwei oder drei Jahre später sandte dann der Prinz Satsuma sechszehn weitere junge Leute nach England, damit sie dort ebenfalls unter Williamsons Leitung ihren Studien obliegen sollten; unter diesen befanden sich Mori Arinori, der später nach einander japanischer Botschafter in Paris und London geworden ist; ferner Yoshida, der außerordentlicher Gesandter in Washington wurde, und Sameshima, der als Geschäftsträger seiner Regierung in Paris gestorben ist.

Williamson war auch in mehr als einer Hinsicht ganz wunderbar dazu geeignet, auf eine Schar ernsthafter junger Leute, die seiner Führung anvertraut wurden, einen wohltätigen Einfluß auszuüben. In seinem Wesen vereinigten sich Stärke und Entschiedenheit des Charakters mit gesundem Urteil und großer Seelengüte; seine persönliche Lebensführung und sein Ansehen standen auf gleich hoher Stufe. Außerdem verliehen ihm seine Vertrautheit mit dem Leben in Deutschland und Frankreich, sowie seine Bekanntschaft mit vielen leitenden Persönlichkeiten dieser Länder einen weiten Blick und machten ihn frei von manchem mehr spezifisch englischen Vorurteil.

Als er sich 1887 von seiner Professur zurückgezogen hatte, ging Williamson nach Hindhead in der Nähe von Haslemere, wo er sich ein eigenes Haus baute und sich für die Landwirtschaft zu interessieren begann. Er kam dann nur noch selten nach London, um wissenschaftlichen Versammlungen beizuwohnen, nahm aber noch mehrere Jahre hindurch die Pflichten seines Amtes als Chief Gas Examiner des Board of Trade wahr.

Als bester Schluß für diesen Nachruf seien noch die Zeilen angefügt, durch welche Dr. T. E. Thorpe in der »Nature« vom 12. Mai 1904 einige Hauptpunkte im Seelenleben und im Charakter Williamsons treffend gekennzeichnet hat:

»Wie alle originellen Denker, hielt er ziemlich zäh an seinen Ansichten fest und neigte dazu, sie in etwas dogmatischer Weise vorzutragen. Die Überzeugungen, die er sich zu eigen gemacht hatte, waren aber auch durch so harte Arbeit erworben worden, daß er sie nicht leichthin wieder beiseite schieben konnte. Wenn er deshalb auch manchmal ungeduldig wurde, sobald er auf Widerspruch stieß, so

hatte er doch andererseits eine zu hohe Achtung vor der Wahrheit und war ein zu aufrichtiger und duldsamer Mensch, als daß er noch bei einer Meinung verharrt hätte, nachdem ihm deren Unrichtigkeit klar gemacht worden war. Wie bei Carlyle, gewannen auch bei ihm Seelenregungen leicht das Übergewicht über die Philosophie; auch wurde sein Urteil über Menschen und Dinge manchmal durch die Stimmung des Augenblickes getrübt. Man muß diese Tatsachen im Auge behalten, wenn man nach einer Erklärung für gewisse scheinbare Inkonsequenzen in der Äußerung seiner Ansichten sucht.«

»Williamson hatte ein großes Pflichtgefühl und einen hohen Begriff von der Verantwortlichkeit, die ihm durch seine hervorragende Stellung als Mann der Wissenschaft zufiel. Obwohl er wie viele andere charakterstarke Menschen sich seiner Macht freute, so war er doch in keiner Hinsicht selbstsüchtig, und er verschmähte alle Praktiken, mit deren Hilfe unbedeutendere, aber ehrgeizigere Leute den Vorzug zu erlangen suchen.«

Er hatte sich 1855 mit Emma, der dritten Tochter von Thomas Hewitt Key vermählt, der Mitglied der Royal Society war und als Direktor der University College School, sowie als Professor für vergleichende Grammatik am University College wirkte. Williamson hat zwei Kinder hinterlassen: einen Sohn, Dr. Oliver Key Williamson, und eine Tochter, die mit Dr. A. H. Fison vermählt ist.

Williamson war Präsident der Chemischen Sektion der British Association auf der 1863 in Newcastle abgehaltenen Versammlung und später (1881) noch einmal bei der Jubiläumsfeier in York. Als Präsident der Association fungierte er 1873 gelegentlich der in Bradford abgehaltenen Versammlung; das Amt des Schatzmeisters verwaltete er von 1874—1891.

Zum Mitglied der Royal Society wurde er 1855 erwählt; die Royal Medal erhielt er 1862; Schriftführer für das Ausland war er von 1873—1889.

An die Chemical Society schloß er sich 1848 an; ihr Präsident war er von 1863—1865 und dann wieder von 1869—1871. Ferner war er korrespondierendes Mitglied der Académie des Sciences in Paris und Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften. Besondere Ehrenbezeigungen sind ihm von vielen gelehrten Gesellschaften des In- und Auslandes zuteil geworden. Die Deutsche Chemische Gesellschaft wählte ihn im Dezember 1873 zu ihrem Ehrenmitglied.

Williamson starb in seinem Hause in High Pitfold bei Hindhead am 6. Mai 1904.

G. Carey Foster.

Sitzung vom 24. Juli 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 10. Juli (S. 1981—1983) wird genehmigt.

Zu dem Protokoll der Sitzung vom 19. Juni bemerkt der Vorsitzende, daß der darin abgedruckte Nachruf auf K. Polstorff (S. 1680—1682) ihm von Hrn. Geh. Rat O. Wallach (Göttingen) eingesandt worden war. Mündlich habe der Vorsitzende das auch mitgeteilt; im gedruckten Protokoll sei der betreffende Satz aus Versehen fortgeblieben, was hierdurch berichtigt würde.

Der Vorsitzende teilt darauf mit, daß der Gesellschaft durch den Tod zwei Mitglieder entrissen worden sind.

»Am 7. Juli ist der Professor an der Universität Graz, Dr.

Hugo Schrötter,

gestorben. Er war am 11. September 1856 in Olmütz geboren und hatte nach vollendetem Studium Assistentenstellen bei Volhard in Halle, Emil Fischer in Erlangen und längere Zeit bei Kekulé in Bonn inne, wo er sich auch 1885 habilitierte. 1892 wurde er als außerordentlicher Professor für organische Chemie nach Graz berufen. Er hat sich hauptsächlich mit der Chemie des Camphers und der Eiweißkörper beschäftigt. Die Chemische Gesellschaft dankt ihm den im letzten Jahrgang der »Berichte« befindlichen Nachruf auf H. Skraup.«

»Am 17. Juli starb unser Ehrenmitglied, der Professor an der Universität Lüttich, Dr.

Walther Spring.

Am 6. März 1848 zu Lüttich geboren, studierte er daselbst 1867—1872 und bildete sich dann 1872—1874 noch weiter im Bonner Laboratorium unter Kekulé aus. 1876 wurde er zum ordentlichen Professor der theoretischen Chemie an der Universität Lüttich ernannt.«

»Spring hat namentlich das Gebiet der allgemeinen, anorganischen und besonders der physikalischen Chemie mit Erfolg bearbeitet und sich auf letzterem schon früh mancher der heute im Vordergrund stehenden Fragen zugewandt. Namentlich hat er sich mit dem festen Zustand der Körper beschäftigt, und es gibt wohl wenige physikalische Eigenschaften dieses Aggregatzustandes, welche er nicht untersucht hätte, vielfach in der Absicht und mit dem Erfolg, Beziehungen des festen mit den anderen Aggregatzuständen aufzufinden. Sein hervorragendstes, schon 1878 begonnenes und fast bis zu seinem Ende fortgesetztes Lebenswerk betrifft das Verhalten der festen Körper bei hohen Drucken von vielen tausenden, meist 6—8000, aber auch bis 10—20000 Atmosphären. Er konnte zeigen, daß hierbei der Übergang in allotrope Modifikationen, z. B. des plastischen und des prismatischen Schwefels in oktaedrischen, des gelben Quecksilberjodids in krystallinisches rotes, die Bildung von Legierungen, wie der Woodschen, der Roseschen und des Messings, aus ihren Bestandteilen statthat, und daß lediglich durch die mechanische Energie des hohen Druckes in Pulverform gemischte Elemente sich zu Verbindungen vereinen können und so z. B. die Arsenide ($\overset{''}{M}_3 As_2$) des Bleis, Zinks und Cadmiums und die Sulfide des Zinks, Cadmiums, Eisens, Bleis, Kupfers, Silbers u. a. dargestellt werden können. Diese Reaktionen kommen stets dann zustande — einige spätere Ausnahmen fanden anderweitige Aufklärung —, wenn die Dichte der entstandenen Verbindung größer ist als die der Komponenten. Den ihm gemachten Einwänden, namentlich dem, daß die genannten Reaktionen durch Temperaturerhöhungen infolge des Zusammenpressens zustande kämen, konnte er durch geistreiche Versuche — z. B. das Nichtschmelzen von Phoron (Schmp. 28°) oder von Azoxybenzol (Schmp. 36°) und die Nichtentzündung von Schießpulver bei Drucken von 7—10000 Atmosphären — siegreich begegnen. Diese Versuche führten Spring zu immer neuen Arbeiten über physikalische Eigenschaften der festen Körper, die er dann zu wertvollen Schlüssen benutzte. So bringt er die gesetzmäßige Änderung der Dichte und Ausdehnung der Alaune durch Wärme in Beziehung zum Isomorphismus; aus der Elastizitätsgrenze fester Körper schließt er auf ein Fließen auch fester Substanz, welches auch an anderen Stellen seiner Arbeiten bei enormen Drucken sich geltend macht. Bei der großen Zahl von Springs Veröffentlichungen muß eine eingehende Würdigung seiner Lebensarbeit einem ausführlicheren Nekrologe vorbehalten bleiben.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Plätzen.

Der Vorsitzende begrüßt das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. E. Biilmann (Kopenhagen).

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 19. Juli 1911.

Als ordentliches Mitglied ist der Gesellschaft wieder beigetreten:

Hr. Dr. C. Dreyfus in Paris.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Biach, Dr. Otto, Billrothstr. 58, Wien XIX (durch W. Traube und H. Pringsheim);

Beckmann, Dr. Bruno, Belle-Alliancestr. 92, Berlin (durch P. Jacobson und H. Jost);

Petrenko-Kritschenko, Prof. Dr. P., Universität, Odessa (durch P. Jacobson und H. Jost).

Der Vorsitzende macht darauf aufmerksam, daß dem Heft 12 der »Berichte« ein Aufruf zur Sammlung von Beiträgen für ein van't Hoff-Denkmal und eine van't Hoff-Stiftung beigegeben ist. Die Beiträge werden an den Schatzmeister des Komitees, Hrn. Dr. A. H. W. Aten, Weesperzijde 98, Amsterdam, erbeten. Der Vorsitzende spricht die Hoffnung aus, daß der Aufruf in den Kreisen der Deutschen Chemischen Gesellschaft reichen Zuspruch finden werde.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 19. Lieferung. Hamburg und Leipzig 1911.

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 29. Braunschweig 1911.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz, 17. Band, Heft 1—5. G. Jellinek: Das Hydrosulfit. Teil I: Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Stuttgart 1911.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Bannow.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 19. Juli 1911.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, A. Bannow, M. Delbrück, O. Diels, S. Gabriel, K. A. Hofmann, G. Kraemer, B. Lepsius, W. Marckwald, F. Oppenheim, R. Pschorr, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus 17. und 51. Am Ende des Jahres 1910 waren an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft Anregungen ergangen, dahingehend, daß, falls der Aufruf zur Förderung der Beilstein-Herausgabe [1]) einen über die Bedürfnisse hinausgehenden Erfolg haben sollte, eine finanzielle Unterstützung von M. K. Hoffmanns Lexikon der anorganischen Verbindungen aus den gesammelten Mitteln gewährt werden möge. Der Vorstand hat darauf in seiner Sitzung vom 18. Januar d. J. in Aussicht genommen, für die Jahre 1911—1914 zusammen 15000 Mk. aus dem Fonds der »Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe« für das Hoffmannsche Lexikon zur Verfügung zu stellen unter der Bedingung, daß mindestens der gleiche Betrag aus den Kreisen der anorganischen Industrie für diesen Zweck gesammelt wird. Diese Sammlung, die von der Fachgruppe für anorganische Chemie des »Vereins Deutscher Chemiker« übernommen wurde, hat inzwischen den gewünschten Erfolg ergeben. Es fand dann am 9. Juni d. J. zu Stettin eine Konferenz zwischen Vertretern der »Deutschen Chemischen Gesellschaft« und des »Vereins Deutscher Chemiker« statt, in welcher die Grundzüge der zu treffenden Vereinbarungen entworfen wurden.

In weiterer Verfolgung dieser Verhandlungen stimmt der Vorstand einer durch Briefwechsel zu bestätigenden Vereinbarung zu, nach welcher zur Subventionierung des von Hrn. M. K. Hoffmann begonnenen Lexikons der anorganischen Verbindungen:

a) die Deutsche Chemische Gesellschaft aus den Mitteln der »Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe«,

b) der Verein Deutscher Chemiker aus seiner hierfür veranstalteten Sammlung

je den Betrag von 15000 Mk., zahlbar in vier Jahresraten von je 3750 Mk., am 15. August 1911, 1912, 1913 und 1914, zur Verfügung stellen. Der Verein Deutscher Chemiker wird mit Hrn. Dr. M. K. Hoffmann und der Firma Joh. Ambr. Barth im Einvernehmen mit der

[1]) Vergl. B. **43**, 3628—3630 [1910].

Deutschen Chemischen Gesellschaft die erforderlichen Verträge abschließen.

Hrn. M. K. Hoffmann ist bis auf weiteres für seine Arbeiten ein Zimmer im Hofmannhause zur Verfügung gestellt worden.

Der Gang der Arbeiten soll durch einen wissenschaftlichen Beirat überwacht werden, in welchen je ein Vertreter von der Deutschen Chemischen Gesellschaft und vom Verein Deutscher Chemiker entsandt wird, und zwar werden zu Mitgliedern dieses Beirats zurzeit die HHrn. Prof. Dr. K. A. Hofmann (Charlottenburg) und Direktor Dr. M. Lange (Niederschönweide) bestimmt.

Den Mitgliedern des Vereins Deutscher Chemiker und der Deutschen Chemischen Gesellschaft wird das Werk bei Bezug durch ihre Gesellschaften mit einer Ermäßigung von 10 % des Ladenpreises zur Verfügung stehen.

Auszug aus 52. Der Vorstand nimmt einen Bericht entgegen über die am 8. Juli d. J. stattgehabte erste Sitzung[1]) des Deutschen Ausschusses zur Vorbereitung des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Washington-New York im Jahre 1912.

Auszug aus 53. Der am 8. Juni d. J. verstorbene langjährige Schatzmeister der Gesellschaft, Hr. Kommerzienrat Dr. J. F. Holtz, hat unter dem 25. Oktober 1897 dem Vorstande die Mitteilung über ein nach seinem Tode fälliges Vermächtnis von 30000 Mk. gemacht, worüber seinerzeit in den B. **30**, S. 2742 [1897] berichtet worden ist. An dieses Vermächtnis war ursprünglich die Bedingung geknüpft, daß die Summe zur Tilgung von etwa noch auf dem Hofmannhause lastenden Schulden verwendet werden möge. Hr. J. F. Holtz hat aber später, wie er bereits mündlich mitgeteilt hat, über die Verwendung des Vermächtnisses andere Bestimmungen getroffen. Wie die Testamentsvollstrecker, die HHrn. Albert March und Otto Wenzel, unter dem 24. Juni d. J. mitteilen, lautet der betreffende Passus des Testaments wie folgt:

»Im Jahre 1898 habe ich der Deutschen Chemischen Gesellschaft den Einziehungsbetrag meiner Lebensversicherungspolicen in Höhe von 29800 Mk. und 200 Mk., zusammen 30000 Mk., überwiesen. Diese sollen jedoch nicht, wie ursprünglich gedacht, zur Schuldentilgung für das Hofmanhaus dienen, da sich solche anderweit wider Erwarten günstig vollzieht, sondern vielmehr den Stock bilden zu einem Dispositionsfonds, dessen aufgekommene Zinsen von Zeit zu Zeit nach Ermessen des Vorstandes zu solchen Ausgaben Verwendung finden,

[1]) Vergl. den Protokoll-Auszug S. 2279 ff.

welche aus der Kasse der Gesellschaft satzungsgemäß nicht wohl zu bestreiten sind. Dahin können auch Preise gerechnet werden, welche auf Grund erlassener Preisausschreibungen des Vorstandes erteilt werden sollen.«

Ferner hat Hr. J. F. Holtz in der Vorstandssitzung vom 15. Dezember 1909 zu Protokoll gegeben, daß eine Zuführung der Zinsen zu dem aus der Stiftung der Firma Leopold Cassella & Co. gebildeten »Fonds der Deutschen Chemischen Gesellschaft für chemische Sammelliteratur« seiner Absicht entsprechen würde.

Seit dem Tode des Hrn. Holtz ist nunmehr die Auszahlung des Vermächtnisses erfolgt, und es ist ferner eine Eingabe behufs Erwirkung der landesherrlichen Genehmigung zur Annahme des Legats abgesandt worden.

Über die Verwendung des Vermächtnisses soll eine Beratung später erfolgen.

55. Von den HHrn. F. Roeßler, J. Pfleger und F. Stockhausen (Frankfurt a. M.) ist ein Antrag auf Änderung der Geschäftsordnung für die Bibliothek eingegangen, dahingehend, daß den auswärtigen Mitgliedern für die Entleihung von Büchern die gleichen Rechte eingeräumt werden mögen, wie den Berliner Mitgliedern.

Um den in diesem Antrage enthaltenen Wunsch zu erfüllen, gibt der Vorstand der Geschäftsordnung für die Bibliothek mit Wirkung vom 1. Oktober 1911 die folgende Fassung:

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Sigismundstr. 4 II, ist Montag und Dienstag von 4—8, Mittwoch, Freitag, Sonnabend von 3—7, Donnerstag von 10—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 3. Auswärtige Mitglieder haben die aus der Übersendung der Bücher an sie entstehenden Kosten zu tragen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften und Nachschlagewerke dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden ist.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Kasse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, die Bibliothek zu benutzen.

§ 8 Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistieren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. Oktober geschlossen.

56. Der Vorstand bestimmt, daß entsprechend dem von der Elferkommission ausgesprochenen Wunsche (vergl. B. **43**, 3368 [1910] sub Nr. 2) der gemäß § 8, Absatz 2 des neuen Statuts festzusetzende Aufschlag für die Versendung der »Berichte« an die außerhalb des deutsch-österreichischen Postgebiets wohnenden Mitglieder mit Wirkung vom Jahrgange 1912 ab bis auf weiteres **7 Mk.** betragen soll.

65. Hr. F. Haber (Karlsruhe) hat dem Präsidium mitgeteilt, daß er am 1. Oktober d. J. nach Berlin übersiedeln wird. Da er nun seinerzeit in der Eigenschaft eines auswärtigen Mitgliedes zum Beisitzer des Vorstandes gewählt worden ist, jetzt aber den Charakter eines auswärtigen Mitgliedes mit demjenigen eines einheimischen Mitgliedes vertauscht, sieht er sich veranlaßt, sein Amt als Beisitzer mit der Wirkung vom 1. Oktober d. J. niederzulegen.

Auszug aus 66. Am 13. Mai 1911 hat eine außerordentliche Mitgliederversammlung des Vereins Chemische Reichsanstalt stattgefunden, in welcher dieser Verein eine Gesamtbausumme von 900000 Mk. bewilligt und die Genehmigung zum Beginn der Bauausführung erteilt hat. Zugleich wurde der Vorstand des Vereins ermächtigt, einen Gesellschaftsvertrag mit der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und dem Fiskus behufs Errichtung und Unterhaltung des Instituts abzuschließen.

67. Über die Sitzung vom 8. Juli d. J. des »Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« ist ein Protokoll[1]) eingegangen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Bannow.

---

[1]) Vergl. den Auszug S. 2277 ff.

Protokoll
der Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes
am 8. Juli 1911, mittags 12 Uhr.

Anwesend die Herren:

Geheimrat Prof. Dr. Marckwald, Prof. Dr. Pschorr als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft;

Prof. Dr. Juckenack, Prof. Dr. Bömer, Geheimer Oberregierungsrat Prof. Dr. v. Buchka als Vertreter der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker;

Hofrat Dr. Forster, Dr. Woy als Vertreter des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands;

Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg, Direktor Fritz Lüty, Prof. Dr. Rassow als Vertreter des Vereins Deutscher Chemiker;

Dr. Quincke als Vertreter des Sozialen Ausschusses des Vereins Deutscher Chemiker.

Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. C. Duisberg.

Das Protokoll führt der Generalsekretär des Vereins Deutscher Chemiker Prof. Dr. B. Rassow.

Tagesordnung:

1. *Besprechung über das Vorgehen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen.*

Hr. Forster berichtet über die Denkschrift des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen, nach welcher diese die Kontrolle der Analysen der Futtermittel im Verkehr zwischen Handel und Konsument (Landwirt) beanspruchen und die Handelschemiker hiervon ausschließen wollen.

Es sprechen dazu die HHrn: Bömer, v. Buchka, Juckenack, Pschorr, Woy, Lüty, Duisberg.

Es wird einstimmig folgender Beschluß gefaßt:

Dem Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes haben die Denkschriften des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen betreffend den Verkehr mit Handelsfuttermitteln und die diesbezüglichen Veröffentlichungen des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker vorgelegen. Ohne Stellung zu der Streitfrage selbst zu nehmen, bedauert der Ausschuß den Streit und die öffentliche Behandlung desselben, weil dadurch das Ansehen des Standes der Chemiker in schwerster Weise geschädigt wird. Der Ausschuß hofft, daß dieser Streit bald beigelegt wird.

2. Maßnahmen zur Durchführung der Forderungen des Verbandes in Bezug auf das Nahrungsmittelchemiker-Examen.

Der Vorsitzende berichtet über den Beschluß des Vereins Deutscher Chemiker zu dieser Frage und seine weitere Behandlung.

Es sprechen dazu die HHrn.: Bömer, v. Buchka, Juckenack.

Es wird folgender Beschluß gefaßt:

Der Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes begrüßt den Beschluß des Vereins Deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Stettin und betont wiederholt, daß die geeignete Vorbildung für Nahrungsmittelchemiker ohne Ausnahme die Reifeprüfung einer deutschen neunklassigen höheren Schule ist. Der Ausschuß beauftragt seine Mitglieder, bei den zuständigen Behörden in diesem Sinne zu wirken.

3. Hr. Quincke berichtet ausführlich über die Frage der Pensionsversicherung der Privatbeamten, speziell für den Stand der Chemiker.

Es sprechen dazu die HHrn.: Duisberg, Woy, v. Buchka, Lüty.

Der Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes schließt sich der Resolution des Vereins Deutscher Chemiker an, die folgendermaßen lautet:

»Der Verein Deutscher Chemiker erkennt die Vorteile der Einführung des Versicherungszwanges an, kann aber in dem Entwurf der staatlichen Versicherung für Privatangestellte keine ausreichenden Leistungen für akademisch gebildete Chemiker erblicken. Er muß daher verlangen, daß das Gesetz unter allen Umständen mindestens in folgenden Punkten abgeändert wird:

1. daß auch bei höherem Einkommen die Zwangsversicherung mit dem Gehaltsanteil, der der Höchstgrenze des Gesetzes entspricht, bestehen bleibt,
2. daß jede Kürzung einer erworbenen Rente ausgeschlossen bleibt,
3. daß bei der Zulassung bestehender Kassen und Versicherungen als Ersatzkassen in wohlwollender Weise verfahren wird, besonders auch gegenüber sogenannten aussterbenden Kassen,
4. daß Angestellte, die eine akademische Hochschulbildung nachzuweisen vermögen, sofern sie nicht bereits ein höheres Gehalt als 2000—2500 Mk. beziehen, der Klasse F überwiesen werden.

4. Gebührenfrage.

Der Vorsitzende berichtet, daß auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu München der Berliner Bezirksverein gebeten hat, die Gebührenfrage erneut zu behandeln; die Fachgruppen für analytische Chemie und gewerblichen Rechtsschutz haben in Stettin gemeinsam darüber beraten und gebeten, der Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes möge bei den Ministerien und Reichsämtern vorstellig werden. Der Vorsitzende der analytischen Fachgruppe, Hr. Prof. Dr. Wilh. Fresenius, hat namens der Fachgruppe von dieser ausgearbeitete Entwürfe zu Eingaben an die Behörden vorgelegt.

Der Ausschuß beschließt, die Frage der Abänderung der Reichsgebührenordnung erneut zu prüfen und entsprechende Eingaben an die zuständigen Behörden zu richten.

Es wird ferner beschlossen, eine Eingabe um Aufhebung der die Chemiker betreffenden Bestimmungen des Gesetzes vom 14. Juli 1909 zu verfassen.

Schluß 2 Uhr.

gez. C. Duisberg. gez. B. Rassow.

Auszug aus dem

Protokoll der ersten Sitzung des deutschen Ausschusses zur Vorbereitung des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Washington und New York im Jahre 1912 im Hofmannhause zu Berlin, am 8. Juli 1911, vormittags 10 Uhr.

Einführender Vorsitzender: Hr. Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg.

Eine große Anzahl von Vereinen hat Vertreter zu der Sitzung entsandt bezw. ihre Mitwirkung für die Vorbereitung des Kongresses in Aussicht gestellt. Eingeladen sind ferner außer dem früheren Präsidenten des V. Internationalen Kongresses zu Berlin, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Otto N. Witt, diejenigen Herren, die als Vorsitzende der deutschen Sektions-Ausschüsse für den VII. Internationalen Kongreß in London mitgewirkt haben.

Der Vorsitzende erwähnt kurz die Geschichte der Vorbereitung des VIII. Kongresses und gibt das Mandat für die weiteren Arbeiten in die Hände der Versammlung.

Es wird beschlossen, daß Hr. Geheimrat Duisberg als Vorsitzender des Vereins Deutscher Chemiker in der heutigen Sitzung den

Vorsitz weiter führen soll. Auf seinen Vorschlag werden dann zu Ehrenvorsitzenden des deutschen Ausschusses für den VIII. Internationalen Kongreß ernannt die HHrn.:

Wirkl. Geheimer Rat Prof. Dr. Ad. v. Baeyer, Exzellenz, München,
Wirkl. Geheimer Rat Prof. Dr. E. Fischer, Exzellenz, Berlin,
Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. Otto N. Witt, Westend-Berlin.

Es wird beschlossen, bei eventuellen Abstimmungen nach Vereinen und nicht nach Köpfen zu stimmen, und daß die vertretenen Unterabteilungen der Vereine dabei nicht mitstimmen dürfen.

Tagesordnung.

1. Konstituierung des deutschen Komitees und Wahl eines Ausschusses.

Die im Folgenden genannten Vereine und Verbände konstituieren sich als »Deutsches Komitee für die Vorbereitung der Internationalen Kongresse für angewandte Chemie«.

Deutsche Chemische Gesellschaft.
Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.
Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.
Verein Deutscher Chemiker.
Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.
Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker.
Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg.
Fachgruppe für anorganische Großindustrie des Vereins Deutscher Chemiker.
Fachgruppe für Kaliindustrie des Vereins Deutscher Chemiker.
Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie.
Verein Deutscher Eisenhüttenleute.
Fachgruppe für Mineralöl und verwandte Fächer des Vereins Deutscher Chemiker.
Fachgruppe für organische Chemie und Halbfabrikate des Vereins Deutscher Chemiker.
Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie des Vereins Deutscher Chemiker.
Verein der Deutschen Zucker-Industrie.
Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland.
Verein Versuchs- und Lehrbrauerei, Berlin.
Verein der Stärkeinteressenten in Deutschland.
Verein Deutscher Kartoffeltrockner.
Verein Deutscher Essigfabriken.
Fachgruppe für Gärungschemie des Vereins Deutscher Chemiker.
Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen.
Das Kalisyndikat G. m. b. H.
Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin.
Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereines Deutscher Chemiker.
Fachgruppe für Photochemie und Photographie des Vereins Deutscher Chemiker.
Deutscher Verein für gewerblichen Rechtsschutz.
Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz des Vereins Deutscher Chemiker.
Deutscher Braunkohlenindustrie-Verein (Verband der Braunkohlen-Industriellen Deutschlands).
Verein für Mineralölindustrie.
Physikalischer Verein zu Frankfurt a. M.

Zur Teilnahme an den Vorbereitungen sollen noch eine Anzahl weiterer Ämter, Vereine und Einzelpersonen aufgefordert werden.

Als Arbeitsausschuß für das Deutsche Komitee werden die folgenden umfassenden Vereine erwählt:

Deutsche Chemische Gesel'schaft.
Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.
Verein Deutscher Chemiker.
Vereinigung für landwirtschaftlich-technische Gewerbe.

Die genannten Vereine werden in allen Fragen der Organisation und dergleichen gemeinsam handeln, wobei die Geschäftsführung des Vereins Deutscher Chemiker zu Leipzig, Stephanstr. 8, als Deutsche Zentralstelle für die Vorbereitung des Kongresses dient und den Verkehr mit den deutschen Vereinen und mit dem vorbereitenden Komitee zu New York vermittelt.

Alle wichtigeren Angelegenheiten werden dem gesamten deutschen Komitee durch Rundschreiben oder in Sitzungen zur Kenntnisnahme oder Beschlußfassung vorgelegt werden.

Außer dem Verein Deutscher Chemiker stellen auch der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, die Deutsche Chemische Gesellschaft und die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie ihre Geschäftsstellen für die vorbereitenden Arbeiten zur Verfügung.

Die erwachsenden Kosten trägt jeder Verein für sich.

2. *Bildung von Sektionen behufs Verteilung der Arbeiten.*

Die im Folgenden genannten Vereine und Herren bilden die Sektionskomitees für die Vorarbeiten in den entsprechenden Abteilungen des Kongresses; sie übernehmen insbesondere:

die Beschaffung geeigneter Vorträge,
Ausarbeitung von Berichten,
Stellung von Anträgen und
Werbung von Teilnehmern ihrer Sektion an dem Kongreß.

Der jeweils erstgenannte Verein hat die Leitung der Arbeiten für die betreffende Abteilung und übermittelt alle Vorschläge an die Leipziger Zentralstelle zur weiteren Behandlung:

Abteilung 1. Analytische Chemie.

Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker,
Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker,
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.

Abteilung 2a. Wissenschaftliche anorganische Chemie.

Deutsche Chemische Gesellschaft,
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Abteilung 2b. Technische anorganische Chemie.

Fachgruppe für anorganische Großindustrie des Vereins Deutscher Chemiker,
Fachgruppe für Kaliindustrie des Vereins Deutscher Chemiker.

Abteilung 3a. Metallurgie und Hüttenkunde.

Verein Deutscher Eisenhüttenleute,
Geheimrat Prof. Mathesius.

Abteilung 3b. Explosivstoffe.

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg.

Abteilung 3c. Silikatindustrien.

Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie E. V.
Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten E. V.

Abteilung 4a. Organische Chemie.

Deutsche Chemische Gesellschaft,
Fachgruppe für organische Chemie und Halbfabrikate des Vereins Deutscher Chemiker,
Physikalischer Verein zu Frankfurt a. M.

Abteilung 4b. Teerfarbstoffe.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie des Vereins Deutscher Chemiker,
Verein der deutschen Textil-Veredelungsindustrie.

Abteilung 5a. Zuckerindustrie.

Verein der Deutschen Zucker-Industrie.

Abteilung 5b. Kautschuk und Industrien plastischer Stoffe.

Verein Deutscher Chemiker,
Kolonial-Wirtschaftliches Komitee.

Abteilung 5c. Brennstoffe und Asphalt.

Fachgruppe für Mineralöl und verwandte Fächer des Vereins Deutscher Chemiker,
Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein (Verband der Braunkohlen-Industriellen Deutschlands) E. V.,
Verein für Mineralölindustrie,
Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund.

Abteilung 5d. Fette, Öle und Seifen.

Fachgruppe für Mineralöl und verwandte Fächer des Vereins Deutscher Chemiker.

Abteilung 5e. Farben, trocknende Öle und Firnisse.

Verein Deutscher Chemiker.

Abteilung 6a. Zellstoff und Papier.

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker,
Verein Deutscher Zellstoff-Fabrikanten.

Abteilung 6b. Stärkeindustrie und Gärungsgewerbe (wissenschaftl. Untergruppe).

Die im Institut für Gärungsgewerbe vereinigten Verbände,
Fachgruppe für Gärungschemie des Vereins Deutscher Chemiker,
Verband der Brauerei- und Mälzereichemiker,
Deutscher Brauerbund,
Deutsche Brauer-Union.

Abteilung 6c. Stärkeindustrie und Gärungsgewerbe (technische Untergruppe).

Die im Institut für Gärungsgewerbe vereinigten Verbände,
die anderen Vereine wie unter 6b.

Abteilung 7a. Agrikulturchemie.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen,
Vereinigung der für die Untersuchung der Futtermittel tätigen Chemiker,
Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung,
Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten,
Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft,
Das Kalisyndikat.

Abteilung 7b. Lederindustrie.

Deutsche Sektion der Lederindustrie-Chemiker.

Abteilung 8a. Hygiene.

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker.
Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft,
Reichsgesundheitsamt,
Freie Vereinigung für Mikrobiologie.

Abteilung 8b. Pharmazeutische Chemie.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft,
Deutscher Apotheker-Verein,
Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker.

Abteilung 8c. Nahrungsmittelgewerbe.

Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker,
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands,
Bund Deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler E. V.

Abteilung 8d. Physiologische Chemie und Pharmakologie.

Die Herren: Geheimrat Prof. Dr. A. Heffter,
Prof. Dr. R. Gottlieb,
Geheimrat Prof. Dr. A. Kossel,
Geheimrat Prof. Dr. H. Thierfelder.

Abteilung 9. Photochemie.

Fachgruppe für Photochemie und Photographie des Vereins Deutscher Chemiker,
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Abteilung 10a. Elektrochemie.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Abteilung 10b. Physikalische Chemie.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Abteilung 10c. Kolloidchemie.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Abteilung 11a. Rechts- und Gesetzeskunde.

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz des Vereins Deutscher Chemiker,
Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums,
Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.

Abteilung 11b. Nationalökonomie und Wahrung der Naturschätze.

Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.

Die Ausschüsse für die einzelnen Sektionen sind berechtigt, Vereine und Fachgenossen zur Mitarbeiterschaft in den Ausschuß zuzuwählen, haben jedoch die Verpflichtung, die Gewählten sofort der Leipziger Zentralstelle mitzuteilen.

3. Beschlußfassung über Maßnahmen zur Verbilligung der Reise und des Aufenthaltes in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Es wird beschlossen, durch die Zeitschriften der im Komitee zusammengeschlossenen Vereine bei den deutschen Mitgliedern derselben eine Rundfrage mit Antwortpostkarte zu veranstalten, um einen Überblick über folgende Fragen zu gewinnen:

a) auf wieviel deutsche Teilnehmer gerechnet werden kann;

b) wieviel deutsche Teilnehmer für eine gemeinsame Überfahrt in den Tagen zwischen 23. und 26. August zu erwarten sind;

c) wieviel Interessenten für eine kurze Rundreise in den atlantischen Staaten (14 Tage), oder eine längere Reise bis in das Innere (4—5 Wochen) vorhanden sein werden;

d) für welche Art von Fabrikbesichtigungen der einzelne Teilnehmer sich besonders interessieren wird;

e) für welche Sektion der Teilnehmer sich einschreiben wird.

4. *Als Deutsches Bureau in Washington und New York* während der Tagung des Kongresses soll der Vorstand des Bezirksvereins New York des Vereins Deutscher Chemiker gebeten werden, sich zu konstituieren.

6. Stellung von Anträgen allgemeiner und spezieller Art.

a) Es wird vorgeschlagen, für die Organisation des Kongresses folgende neue Unterabteilungen einzurichten:

Abteilung	2a.	Wissenschaftliche anorganische Chemie,
Abteilung	2b.	Technische anorganische Chemie,
Abteilung	6a.	Zellstoff und Papier, (Die Industrie der Stärke gehört technologisch nicht hierher, sondern zu den folgenden Abteilungen),
Abteilung	6b.	Stärkeindustrie und Gärungsgewerbe (wissenschaftliche Untergruppe),
Abteilung	6c.	Stärkeindustrie und Gärungsgewerbe (technische Untergruppe),
Abteilung	7b.	Lederindustrie,
Abteilung	10c.	Kolloidchemie.

Die Zentrale wird beauftragt, diese Vorschläge sofort nach Genehmigung des Protokolls dem Komitee in New York mitzuteilen.

b) Antrag Ruff:

»Die Kongreßleitung wolle die Bestimmung aufnehmen, daß für jeden rechtzeitig angemeldeten Vortrag eine bestimmte Zeit in den Tagesordnungen der Abteilungen festgesetzt wird, die nicht verändert werden darf.«

Der Deutsche Ausschuß bezweifelt die Durchführbarkeit dieses Vorschlages und beschließt, daß das Komitee in New York gebeten werden soll, dafür Sorge zu tragen, daß die Reihenfolge der einzelnen Vorträge in den Abteilungen am Schlusse jeder Sitzung festgesetzt und jeden Morgen während des Kongresses in dem Tageblatt bekanntgegeben wird, und daß diese Reihenfolge strikte eingehalten werden muß.

c) Es wird beschlossen, folgenden Antrag dem Komitee in New York zur Annahme zu empfehlen:

»Vorträge von Kongreßmitgliedern, die nicht persönlich anwesend sind, dürfen unter keinen Umständen durch ein anderes Mitglied verlesen werden; sie dürfen nur am Schluß der Sitzung durch Verlesung der Titel zur Kenntnis der Abteilung gebracht werden.«

d) Gleichfalls angenommen wird folgender Antrag:

»Beschlüsse eines Internationalen Kongresses dürfen nur gefaßt werden, wenn eine anerkannte nationale oder internationale Gesellschaft den Antrag gestellt hat und derselbe mindestens drei Monate vor Beginn des Kongresses veröffentlicht worden ist.«

e) Weiter wird folgender Antrag angenommen:

»Vorträge mit der Bezeichnung »Thema vorbehalten« sind von dem Ausschuß weder anzunehmen, noch zu veröffentlichen.«

7. *Stellung zu dem Vorschlage des Vereins Deutscher Chemiker, die Kongresse nicht alle 3, sondern alle 5 Jahre stattfinden zu lassen.*

Dieser Antrag wird einstimmig angenommen und dabei angeregt, den nächsten Kongreß in einem europäischen Lande stattfinden zu lassen.

Schluß der Sitzung 12 Uhr.

gez. C. Duisberg. gez. B. Rassow.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat in seiner Sitzung vom 19. Juli d. J.

die HHrn. W. Hempel (Dresden) und B. Lepsius (Berlin) in den Arbeitsausschuß des Deutschen Komitees (vergl. S. 2281),

Hrn. W. Nernst (Berlin) und in dessen Vertretung Hrn. K. A. Hofmann (Charlottenburg) für die Leitung der Vorarbeiten der Sektion: »Wissenschaftliche anorganische Chemie« (vergl. S. 2282),

Hrn. L. Knorr (Jena) und in dessen Vertretung Hrn. R. Pschorr (Berlin) für die Leitung der Vorarbeiten der Sektion: »Organische Chemie« (vergl. S. 2282),

delegiert.

Geschäftsstelle
der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Mitteilungen.

292. Charles Lederer: Darstellung rein aromatischer Telluroniumverbindungen mit gleichen Kohlenwasserstoffresten.

(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Im Jahre 1864 entdeckte von Oefele[1]) die Sulfoniumverbindungen; beim Kochen von Diäthylsulfid mit Jodäthyl und Wasser erhielt er das Triäthyl-sulfoniumjodid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!S + C_2H_5J = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}.$$

Hierdurch angeregt, studierte Cahours[2]) die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyltellurid und fand, daß sich beide Körper unter Wärmeentwicklung verbinden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!Te + CH_3J = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!Te\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

Pieverling[3]) stellte auf dieselbe Weise das Triäthyl-selenoniumjodid her.

Rathke[4]) fand, daß sich das Triäthyl-selenoniumchlorid resp. das Zinkdoppelsalz desselben durch Einwirkung von Selentetrachlorid oder Diäthylselenoniumdichlorid auf Zinkäthyl darstellen läßt:

$$2\,SeCl_4 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Se(C_2H_5)_3Cl, ZnCl_2 + ZnCl_2,$$

$$2\,Se(C_2H_5)_2Cl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = Se(C_2H_5)_3Cl, ZnCl_2 + Se(C_2H_5)_3Cl.$$

Analoge Resultate erzielten Michaelis und Marquard[5]) bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Zinkäthyl.

Die rein aromatischen Sulfide vereinigen sich nicht mit Jodmethyl, auch kennt man die entsprechenden Sulfoniumverbindungen nicht[6]). Zincke und seinen Mitarbeitern ist es in letzter Zeit gelungen, in vereinzelten Fällen aromatische Sulfoniumverbindungen darzustellen, die im Molekül neben einem aromatischen zwei aliphatische Kohlenwasserstoff-Radikale enthalten.

Es liegen auch keine Angaben über die Einwirkung von Halogenalkylen auf aromatische Selenide und Telluride vor. Ich fand, daß sich Diphenyltellurid mit Jodmethyl verbindet und werde nach dieser Richtung hin meine Untersuchungen fortsetzen. Rein aro-

---

[1]) A. **132**, 82. [2]) C. r. 624. [3]) A. **185**, 333. [4]) A. **152**, 210.
[5]) B. **21**, 2030 [1888].
[6]) Meyer und Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie II, 1, 130, 473.

matische Selenonium-, Telluronium- und Sulfoniumverbindungen sind nicht bekannt, auch hat man keine Versuche gemacht, sie darzustellen. Michaelis und Marquard[1]) hatten vielleicht Triphenyl-telluroniumchlorid resp. das Bromid in unreinem Zustand erhalten. Als beide Forscher Tellurtetrachlorid mit Chlor- und Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium kondensieren wollten, gewannen sie nämlich neben freiem Tellur eine harzige Masse, die nicht gereinigt werden konnte.

Mir ist es in letzter Zeit gelungen, rein aromatische Telluroniumverbindungen darzustellen. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid in ätherischer Lösung auf Grignard-Lösungen erhält man sie in bescheidener Ausbeute. Die gebildeten Chloride setzen sich dann mit dem Magnesiumbromid um. Es bilden sich die schwerer löslichen Bromide.

Endlich reagiert auch die Grignard-Lösung mit der Telluroniumverbindung. Es bildet sich das entsprechende Tellurid und der entsprechende Dikohlenwasserstoff:

$$(C_6H_5)_3TeCl + C_6H_5.MgBr = (C_6H_5)_2Te + (C_6H_5)_2 + MgClBr.$$

Neben diesen Körpern erhält man manchmal geringe Mengen Diaryl-telluroniumdibromide. Bei allen Versuchen habe ich es vermieden, die Grignard-Lösung mit Salzsäure zu zersetzen, da diese namentlich bei Erwärmung und Luftzutritt mit den Telluriden reagiert:

$$(C_6H_5)_2Te + 2HCl + O = (C_6H_5)_2TeCl_2 + H_2O.$$

Diese Dichloride zerfallen mit viel Wasser unter Bildung von basischen Chloriden:

$$(C_6H_5)_2TeCl_2 + H_2O \rightleftharpoons (C_6H_5)_2Te(OH)Cl + HCl.$$

Ich habe diese Reaktion näher studiert und werde das Ergebnis später mitteilen.

Bei der Darstellung der *ortho*-Tolylverbindung konnte ich kein Di-*o*-tolyl nachweisen, sondern es bildete sich hier ein hochsiedender Kohlenwasserstoff.

Bei Darstellung der *para*-Tolylverbindung wurde zwar Di-*p*-tolyl, aber keine Kohlenwasserstoffe, wie sie Weiler[2]) bei der Fittigschen Synthese erhielt, nachgewiesen. Die den dargestellten Halogenverbindungen zugrunde liegende Base ist trotz dreier aromatischer Radikale von stark basischer Natur, ihr Jodid wird durch Kalilauge nicht zum Hydroxyd umgesetzt.

---

[1]) B. **21**, 2046 [1888].

[2]) B. **29**, 111 [1896]; **32**, 1056 [1899].

Bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylmagnesiumjodid auf Tellurtetrachlorid konnten Telluroniumverbindungen nicht erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Triphenyl-telluroniumverbindungen.

30 g Brombenzol (5 Mol.), 4.6 g Magnesiumband (5 Mol.) in 150 ccm Äther werden in Reaktion gebracht, event. ein Überschuß an Brombenzol zugefügt, um alles Magnesium zu lösen; dann wird diese Lösung rasch (in ungefähr einer halben Minute) zu 10 g in 100 ccm absolutem Äther gelöstes Tellurtetrachlorid (1 Mol.) gegossen. Der schwarze Niederschlag wird durchgerührt und ohne Rücksicht darauf, daß er mit der ätherischen Lösung reagiert, mit einem nicht zu großen Überschuß Eiswasser zersetzt. Von Anfang bis zu Ende ist für gute Kühlung mit Eiswasser zu sorgen.

Man trennt nun die flüssigen Bestandteile von den festen, wäscht erstere gut mit Äther und extrahiert sie mit Alkohol. Letzterer enthält neben Triphenyltelluroniumbromid und dem entsprechenden Chlorid in der Hauptsache noch Magnesiumsalze und manchmal etwas Diphenyltelluroniumjodid. (1/2 g Jod war dem Äther als Katalysator beigefügt worden.) Der alkoholische Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Kaliumjodid versetzt, wobei sich das Telluroniumjodid abscheidet. Ausbeute 1.2—2 g. Der nicht in Wasser lösliche Rückstand wurde aus Chloroform umkrystallisiert; er erwies sich als Diphenyl-telluroniumdijodid.

Den nach der Extraktion mit Alkohol verbleibenden Rückständen kann man mitunter durch Chloroform noch etwas Diphenyl-telluroniumdibromid entziehen. Ausbeute an reduziertem Tellur 1—2 g. Den Rückstand habe ich mit verdünnter Salzsäure behandelt, um so das Tellur zu gewinnen.

Der Äther enthält manchmal etwas Chlorbenzol, neben Diphenyl 3.5—6 g und Diphenyl-tellurid 2—4 g. Man trennt beide durch Wasserdampf-Destillation. Diphenyl wird schnell übergetrieben, während das Diphenyltellurid erst nach langer Zeit mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Triphenyl-telluroniumjodid, $(C_6H_5)_3TeJ$.

Das Rohprodukt wird in heißem Wasser gelöst. Es scheidet sich beim Erkalten in Form kleiner Nadeln ab. Es ist in Ligroin, Benzol und Äther unlöslich, schwer löslich in Alkohol, dagegen löst es sich sehr leicht in Chloroform. Bei schnellem Erhitzen sintert die Substanz bei 245° und schmilzt zwischen 247° und 249°.

I.	0.2076 g	0.1966 g	0.3120 g	0.2542 g	0.2368 g Sbst.:
	0.0994 »	0.0928 »	0.1498 »	0.1232 »	0.1136 » AgJ.

II. 0.1468 g, 0.1622 g Sbst.: 0.2406 g, 0.2664 g CO_2, 0.0392 g, 0.0424 g H_2O.

III. 0.4326 g, 0.3820 g Sbst.: 0.1138 g, 0.1012 g Tellur.

Ber. J 26.16, C 44.49,
Gef. » 26.14, 26.53, 25.95, 26.17, 25.92, » 44.69, 44.79,
Ber. H 3.09, Te 26.26.
Gef. » 2.96, 2.40, » 26.30, 26.49.

Zur Analyse wurde das Salz bei 200° getrocknet. Die Tellurbestimmung wurde nach der Methode von Jannasch ausgeführt. Es ist zweckmäßig, das Tellur erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther zu waschen. Hierauf trocknet man den Niederschlag im Vakuumexsiccator.

Triphenyl-telluroniumbromid, $(C_6H_5)_3TeBr$.

Dieses wird aus dem Jodid durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Silberbromid erhalten. Man krystallisiert es am besten aus Wasser um, aus welchem es sich in Nadeln abscheidet, die unter dem Mikroskop als Prismen mit schiefen Endflächen erscheinen. Das Salz ist in Methylalkohol und Chloroform sehr leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Das gut umkrystallisierte Bromid schmilzt bei 259—260° ohne Zersetzung.

0.1824 g Sbst.: 0.3326 g CO_2, 0.0594 g H_2O. — 0.3560 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

Ber. C 49.49, H 3.61, Br 18.22.
Gef. » 49.73, » 3.42, » 18.03.

Triphenyl-telluroniumchlorid, $(C_6H_5)_3TeCl$.

Das Chlorid wird aus dem Jodid durch Kochen mit Silberchlorid erhalten. Der nach dem Verdampfen der wäßrigen Lösung verbleibende Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. So behandelt, scheidet sich das Chlorid in langen, feinen Nadeln ab. Es ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform sehr leicht löslich, unlöslich in Äther, Toluol, Benzol und Ligroin. Das Salz schmilzt bei 244—245° ohne Zersetzung.

0.1672 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.3480 g Sbst.: 0.1274 g AgCl.

Ber. C 54.82, H 3.80, Cl 8.99.
Gef. » 54.74, » 4.04, » 9.05.

Verdünnte wäßrige Lösungen gaben Niederschläge mit $HgCl_2$: in heißem Wasser löslich, leicht in Alkohol; mit $AuCl_3$: desgleichen; mit $SnCl_2$: in heißem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol; mit Pikrinsäure: in heißem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol; mit Kalium-

chromat: in heißem Wasser löslich; mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure: in heißem Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenyltelluroniumchlorid entsteht Diphenyltellurid neben Diphenyl.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumverbindungen.

Sie werden genau so wie die entsprechenden Phenylverbindungen dargestellt. Das Bromid ist in Wasser sehr schwer löslich, namentlich in Gegenwart von Salzen. Daher sind größere Mengen Wasser notwendig, um die alkoholischen Rückstände zu lösen. Für 10 g angewandtes Tellurtetrachlorid sind ungefähr 2 l erforderlich. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt 6.2 g. Die Telluridverbindung wurde in das Dibromid übergeführt. Ausbeute 2.5 g.

Die Ausbeute an Di-*p*-tolyl betrug 2 g.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumjodid, $(CH_3.C_6H_4)_3TeJ$.

Das Jodid wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlaugen müssen öfters eingeengt werden, da das Jodid in ihnen in nicht unbeträchtlicher Menge zurückbleibt. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in Form sechsseitiger Tafeln, die büschelförmig mit einander vereinigt sind. Das Jodid schmilzt, schnell erhitzt, bei 232—233° unter Zersetzung. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, desgleichen in Benzol und Äther. Leicht löst es sich in Methylalkohol und Chloroform.

0.1792 g, 0.2390 g Sbst.: 0.3022, 0.4208 g CO_2, 0.0658, 0.084 g H_2O. — 0.2854 g Sbst.: 0.1274 g AgJ.

Ber. C 47.77, H 3.96, J 24.07.
Gef. » 47.51, 48.01, » 3.88, 3.9, » 24.10.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumbromid, $(CH_3.C_6H_4)_3TeBr$.

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Chlorid durch Fällung mit Kaliumbromid erhalten oder aus dem Jodid durch Kochen mit Silberbromid. 2 g Jodid werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit 300—400 ccm Wasser versetzt. Zu der milchigen Trübung fügt man Silberbromid im Überschuß, kocht 1/2 Stunde und erhält dabei die Flüssigkeit auf demselben Volumen. Das Rohprodukt wird entweder aus Wasser umkrystallisiert oder in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Das Bromid schmilzt bei 265—266° unter leichter Zersetzung. Es ist in Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Benzol und Äther.

0.2122 g Sbst.: 0.4052 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

Ber. C 52.44, H 4.37.
Gef. » 52.10, » 4.44.

Tri-*p*-tolyl-telluroniumchlorid, $(CH_3.C_6H_4)_3TeCl$.

Das Chlorid wird analog dem Bromid durch Kochen mit Silberchlorid erhalten. Beim Abdampfen der wäßrigen Lösung scheidet sich das Chlorid oft ölig ab, erstarrt aber beim Behandeln mit Äther zu einer weißen, krystallinischen Masse. Es ist in Wasser leicht löslich, sonst ist hier dasselbe wie für das Bromid zu sagen. Zur Reinigung wird das Salz in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Setzt man viel Äther zu, so scheidet sich das Salz in langen, verfilzten Nadeln ab, beim langsameren Krystallisieren in Form kleiner Prismen. Das Salz schmilzt bei 260—261°. Damit man es in dieser Reinheit erhält, bedarf es einer dreimaligen Krystallisation.

0.1236 g Sbst.: 0.2624 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.3604 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

Ber. C 57.80, H 4.80, Cl 8.10.
Gef. » 57.86, » 4.13, » 8.10.

Verdünnte Lösungen des Chlorids gaben Niederschläge mit $HgCl_2$, $SnCl_2$, $AuCl_3$; alle drei sind in heißem Wasser löslich, das Zinnchloriddoppelsalz am schwersten; dagegen lösen sich alle drei leicht in Alkohol. Pikrinsäure und Platinchloridchlorwasserstoffsäure geben gleichfalls Niederschläge. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich. Kaliumchromat gibt keine Fällung.

Tri-*o*-tolyl-telluroniumjodid, $(CH_3.C_6H_4)_3TeJ$.

Diese Verbindung wird genau so wie die vorhergehenden dargestellt. Das entsprechende Bromid, das nicht untersucht wurde, ist in Wasser scheinbar leicht löslich, das Jodid desgleichen. Mit diesem Umstande muß man bei der Darstellung dieses Körpers rechnen.

Das Jodid wird aus Wasser umkrystallisiert oder in Alkohol gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Es scheidet sich in Form kleiner Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als kleine, vierseitige Säulen erscheinen. Das Jodid schmilzt bei 195—196° ohne Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.2442 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.2316 g Sbst.: 0.2316 g AgJ.

Ber. C 47.77, H 3.96, J 24.07.
Gef. » 47.57, » 4.06, » 24.22.

Verdünnte wäßrige Lösungen des Jodids geben mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat.

Brüssel, Chemisches Laboratorium der Universität.

293. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über eine Nitrosoverbindung des Oxyhydrochinon-dimethyläthers und Derivate derselben.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. F. J.-Universität zu Kolozsvár.]

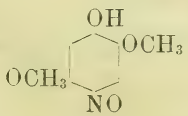
(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Wir haben bereits mitgeteilt[1]), daß die Asaronsäure,

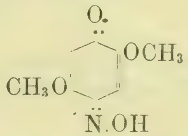
$$(CH_3O)_3^{1.2.5}C_6H_2^4.COOH,$$

beim Kochen mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung unter Abspaltung einer Methylgruppe ein Dimethoxy-nitrosophenol liefert. Da diese Nitrosoverbindung in Eisessiglösung mit α-Naphthylamin einen violetten Farbstoff gibt — in welchem wir einen Naphthophenoxazim-Körper vermuteten, welcher sich nur aus dem *o*-Nitrosophenol bilden könnte —, nahmen wir an, daß die Methylgruppe aus der zu der Nitrosogruppe in *o*-Stellung befindlichen Oxymethylgruppe abgespalten worden ist und bezeichneten demzufolge den Körper als das 1.2-Dimethoxy-4-nitroso-5-phenol.

Wegen Mangels an Ausgangsmaterial konnten wir damals keinen unzweifelhaften Beweis für die Konstitution dieser Verbindung erbringen. In letzter Zeit ist es uns aber gelungen, durch vorsichtige Oxydation mit schwacher Salpetersäure aus diesem Körper ein *p*-Chinon zu erhalten. Dieses Chinon war vollständig identisch mit dem 1.4-Dimethoxy-2.5-chinon, welches A. Schüler[2]) durch Oxydation des 1.2.5-Trimethoxy-4-amido-benzols dargestellt hat. Aus dieser Chinonverbindung ließ sich nunmehr ein Schluß auf die Konstitution des Dimethoxy-nitrosophenols ziehen, nämlich auf die *p*-Stellung der Hydroxyl- zur Nitrosogruppe; damit kann diese Nitrosoverbindung nur als 2.5-Dimethoxy-4-nitroso-phenol oder als 2.5-Dimethoxy-1.4-benzochinon-oxim betrachtet werden:



oder



Die Darstellung dieser Verbindung haben wir schon beschrieben. Nachdem wir aber das Reinigungsverfahren mit Erfolg modifiziert haben, halten wir es nicht für überflüssig, die Darstellungsmethode hier nochmals kurz zu wiederholen.

Zu einer siedenden Lösung von 10 g Asaronsäure in 100 g Wasser läßt man während einer Viertelstunde eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 40 g

[1]) B. **39**, 3682 [1906]. [2]) A. **245**, 262 [1907].

Wasser hinzutropfen. Gegen Ende der Operation fallen aus der braunrot gewordenen siedenden Flüssigkeit kleine, glänzende, rubinrote Krystalle aus. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltriert, die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.5 g.

Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung liefert nach dem Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure eine weitere Menge der Nitrosoverbindung. Sie scheidet sich aber gemischt mit einer ziemlich großen Menge unveränderter Asaronsäure und etwas Trimethoxy-nitro-benzol aus. Diese Verbindungen werden von der Nitrosoverbindung leicht getrennt, indem man das gut getrocknete Krystallgemisch mit ca. 100 ccm Benzol auskocht. Die Asaronsäure und das Trimethoxy-nitro-benzol gehen in Lösung, während die Nitrosoverbindung ungelöst zurückbleibt. Man erhält so noch 3.5 g Nitrosoverbindung. Die mit Benzol ausgezogene unveränderte Asaronsäure kann zu einer weiteren Darstellung des Nitrosophenols verwendet werden.

Die durch Ansäuern erhaltenen Nitrosophenol-Krystalle besitzen ziegelrote Farbe. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig werden die Krystalle gelber und gelber. Die rote Farbe des Nitrosophenols verwandelt sich besonders schnell in Gelb, wenn man seine Acetylverbindung durch kurzes Kochen mit verdünnten Laugen verseift und nach dem Abkühlen die Muttersubstanz mit Salzsäure ausfällt. Die so behandelte Nitrosoverbindung scheidet sich aus heißem Eisessig bei langsamem Abkühlen in langen, glänzenden, citronengelben, durchsichtigen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen matt und undurchsichtig werden.

Den Analysen nach hat sich die prozentische Zusammensetzung dieser Verbindung mit derjenigen der roten Substanz als identisch erwiesen.

0.2079 g Sbst.: 0.4004 g CO_2, 0.0977 g H_2O.

$C_8H_9O_4N$. Ber. C 52.45, H 4.91.

Gef. » 52.52, » 5.22.

Worin die Ursache dieser Erscheinung begründet ist, konnten wir bis jetzt nicht endgültig entscheiden.

1.2.5-Trimethoxy-4-nitroso-benzol, $(CH_3O)_3C_6H_2.NO$.

2.5 g Dimethoxynitrosophenol werden in 26 ccm 5-prozentiger Natronlauge gelöst, langsam mit 4 ccm Dimethylsulfat versetzt und während einiger Zeit kräftig geschüttelt, endlich fügt man noch ein wenig Natronlauge hinzu. Aus der braunen Lösung, die sich stark erwärmt, scheidet sich allmählich ein feiner, krystallinischer Niederschlag aus, der nach beendigter Umsetzung filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 1 g.

Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Trimethoxy-nitroso-benzol bildet schöne, lange, schwach rötlich-gelbe Nadeln, die bei 191° schmelzen. Sie sind auch in warmem Eisessig leicht löslich.

0.2184 g Sbst.: 0.4404 g CO_2, 0.1145 g H_2O.

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. C 54.99, H 5.82.
Gef. » 54.82, » 5.58.

4-Amido-2.5-dimethoxy-phenol, $(CH_3O)_2C_6H_2(NH_2)(OH)$.

Die Reduktion des Dimethoxy-nitroso-phenols haben wir früher[1]) mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Viel bessere Resultate erhält man aber durch folgendes einfacheres Verfahren.

Man löst unter Erwärmen 5 g von dem Dimethoxy-nitroso-phenol in ca. 50 ccm verdünntem Ammoniak auf und leitet in die heiße Lösung in kräftigem Strom Schwefelwasserstoff ein. Die vollständige Reduktion findet schon nach einigen Minuten statt, die Lösung wird hellgelb, und es scheiden sich sofort die glänzenden, blättrigen Krystalle des Aminophenols aus.

Nach dem Abkühlen werden die Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig kaltem Wasser schnell gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt die reine Verbindung bei 157°. Die Krystalle sind an feuchter Luft wenig beständig; sie oxydieren sich dabei leicht, wobei sie sich schmutzig blau färben. Im trocknen Zustande — besonders in geschlossenen Gefäßen — hält sich die Base beliebig lange unverändert. Sie löst sich auch in warmem Benzol oder Chloroform; der Luft ausgesetzt, färben sich diese Lösungen dunkelblau, später schlägt die Farbe in Lila um. Heißes Wasser löst die Base mit dunkelroter, ins Braune übergehender Farbe.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert diese Verbindung das Acetyl-amino-dimethoxy-phenol vom Schmp. 180° (aus Alkohol). Löslich auch in Chloroform, in warmem Benzol und heißem Wasser; kann aus letzterem gut umkrystallisiert werden.

0.1960 g Sbst.: 0.4064 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_4N$. Ber. C 56.87, H 6.16.
Gef. » 56.55, » 5.98.

Ihr Diacetylderivat — durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert — schmilzt bei 190°.

0.1606 g Sbst.: 0.334 g CO_2, 0.089 g H_2O.

$C_{12}H_{15}O_5N$. Ber. C 56.91, H 5.92.
Gef. » 56.61, » 6.15.

---

[1]) loc. cit.

Die Verbindung löst sich auch in kaltem Chloroform, in warmem Benzol und heißem Wasser und kann auch aus Wasser umkrystallisiert werden.

Das Dipropionylderivat — mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium dargestellt — schmilzt bei 131° (aus Alkohol).

0.1310 g Sbst.: 0.2870 g CO_2, 0.0832 g H_2O.

$C_{14}H_{19}O_5N$. Ber. C 59.78, H 6.76.

Gef. » 59.74, » 7.10.

Oxydation des 4-Amido-2.5-dimethoxy-phenols zu 2.5-Dimethoxy-1.4-chinon.

Die Darstellung des Chinons geschah genau nach der Methode von Schüler[1]).

2.5 g Dimethoxy-amido-phenol werden allmählich unter ständigem Umrühren in 50 g 50-prozentige, auf + 5° abgekühlte Salpetersäure eingetragen, zum Schluß 100 ccm Wasser zugefügt und das Ganze bei Zimmertemperatur 2—4 Stunden lang stehen gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich das Chinon vollständig aus. Es bildet gelbe Krystalle, die über 260° unter Zersetzung schmelzen. Durch seine weiteren Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit dem Chinon, welches von Schüler aus Amido-oxy-hydrochinon-trimethyläther erhalten worden ist.

0.2056 g Sbst.: 0.4304 g CO_2, 0.0878 g H_2O.

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.09, » 4.74.

[2.5-Dimethoxy-4-oxy-phenyl]-amido-ameisensäureäthylester, $(OCH_3)_2C_6H_2(OH)(NH.COOC_2H_5)$.

In einem Reagensrohr wurde trocknes und fein gepulvertes Dimethoxy-amido-phenol mit überschüssigem chlorkohlensaurem Äthyl gut gemischt und die Mischung unter Erwärmen allmählich mit absolutem Alkohol versetzt, bis Lösung erfolgte. Nach dem Abkühlen schied sich der neue Körper in glänzenden, blättrigen Krystallen aus, die — nach dem Absaugen der Flüssigkeit — aus Benzol umkrystallisiert wurden. Durch Einengen des von den Krystallen abfiltrierten Reaktionsgemisches ließ sich noch ein erheblicher Teil derselben als Krystalle erhalten. Die reine Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und schmilzt bei 143°.

0.1929 g Sbst.: 0.3856 g CO_2, 0.1120 g H_2O.

$C_{11}H_{15}O_5N$. Ber. C 54.77, H 6.22.

Gef. » 54.51, » 6.45.

[1]) Ar. **245**, 279 [1907].

Ihr Natriumsalz, das man am besten durch Zufügen von konzentrierter Natronlauge zu einer alkoholischen Lösuug der Verbindung erhält, löst sich in kochendem Alkohol und krystallisiert beim Erkalten in verfilzten, weißen Nadeln. In kaltem Wasser ist das Natriumsalz äußerst leicht löslich.

[2.5-Dimethoxy-4-acetoxy-phenyl]-amido-ameisensäure-äthylester, $(CH_3O)_2C_6H_2(O.CO.CH_3)(NH.COOC_2H_5)$.

Aus der obigen Verbindung durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol scheidet sich das Acetylprodukt in schönen, weißen Krystallen ab, welche bei 135° schmelzen.

0.2062 g Sbst.: 0.4172 g CO_2, 0.1145 g H_2O.
$C_{13}H_{17}O_6N$. Ber. C 55.12, H 6.00.
Gef. » 55.18, » 6.16.

[2.5-Dimethoxy-carboxymethoxy-phenyl]-amido-ameisen-säure-äthylester, $(CH_3O)_2C_6H_2(O.CH_2.COOH)(NH.COOC_2H_5)$.

In eine alkoholische Lösung von 0.5 g Natrium wurden 2.5 g [Dimethoxy-oxy-phenyl]-amido-ameisensäure-äthylester und 2 g Bromessigsäureäthylester eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade versetzt man das Reaktionsgemisch noch mit wenig Natriumalkoholatlösung und läßt alsdann den überschüssigen Alkohol verdampfen. Zu dem in Wasser gelösten Rückstand wird Salzsäure hinzugefügt, der sich bildende Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 108°.

0.2073 g Sbst.: 0.3960 g CO_2, 0.1078 g H_2O.
$C_{13}H_{17}O_7N$. Ber. C 52.17, H 5.68.
Gef. » 52.09, » 5.77.

Die Säure ist in kaltem Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich und aus heißem Wasser umkrystallisierbar. Ihr Natriumsalz löst sich in Wasser sehr gut.

[2.5-Dimethoxy-4-acetylamido-phenyl]-oxy-essigsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2(NH.CO.CH_3)(O.CH_2.COOH)$.

Man erhält diese Verbindung aus 2.5-Dimethoxy-4-oxy-acetanilid und Bromessigsäure-äthylester wie das obige Produkt. Aus Alkohol gewinnt man sie in weißen Krystallen, die bei 172° schmelzen.

0.2064 g Sbst.: 0.4066 g CO_2, 0.1064 g H_2O.
$C_{12}H_{15}O_6N$. Ber. C 53.53, H 5.57.
Gef. » 53.72, » 5.72.

Die Amidophenoläther besitzen sowohl in physiologischer, wie pharmakologischer Hinsicht erhebliches Interesse. In Folge der Be-

ziehungen der oben beschriebenen Verbindungen zum Phenacetin lag es nahe, dieselben auf ihre therapeutische Wirksamkeit hin zu untersuchen. Hierbei hat es sich herausgestellt, daß einige von diesen Verbindungen mehr oder weniger stark ausgesprochene antipyretische Eigenschaften besitzen, jedoch nicht in größerem Maße wie das Phenacetin.

Kolozsvár, den 26. Juni 1911.

---

294. Fritz Mayer: Beiträge zur Kenntnis von Diphenyl-Derivaten.

[Aus dem Chem. Labor. d. Physikal. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Juli 1911.)

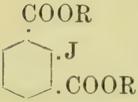
Die von Ullmann beschriebene Darstellung von symmetrischen Diphenyl-Derivaten aus Jodiden mittels Kupfer bietet einen gewissen Anreiz, die Synthese von komplizierteren Kohlenwasserstoffen mit ihrer Hilfe zu versuchen. Im vorliegenden Falle war der Gedanke maßgebend, die Darstellung von Pyren[1]) unter Anwendung von möglichst einfachen und nicht gewaltsamen Reaktionen zu bewirken. Die Ausführung dieses Vorhabens ist nun leider nicht gelungen. Offenbar muß die Tendenz zur Bildung von Körpern mit dem Gerippe des Pyrens eine äußerst geringe sein.

Ich ging zuerst von dem allerdings recht kostbaren, aber käuflich erhältlichen *vic.-m*-Xylidin aus, verwandelte es über die Diazoverbindung in das bekannte Jodid, um durch Zusammenschluß zweier Moleküle das 2.6-2'.6'-Tetramethyl-diphenyl zu erhalten und aus diesem Körper Pyren möglichst ohne Anwendung einer brutalen Reaktion zu gewinnen. Diese Idee scheiterte an der Unmöglichkeit, das Jodid mittels Kupfer zum Diphenylderivat zu kondensieren.

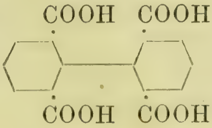
---

[1]) Als der Plan zu dieser Arbeit feststand, bin ich von Hrn. Prof. Freund gütigst auf ein Referat eines Vortrages von G. Mattson (gehalten im finnischen Chemikerverein zu Helsingfors, Ch. Z. **1903**, Nr. 93) aufmerksam gemacht worden, der die Darstellung von Pyren behandelt. Nach Abschluß dieser Arbeit gelang es mir, in den Besitz der schwedischen Abhandlung des genannten Herrn »Pyrenets Konstitution och Genesis« zu kommen. Ihr entnehme ich, daß der Verfasser die Diphenyl-tetracarbonsäure, welche nachfolgend beschrieben ist, bereits auf anderem Wege dargestellt hat.

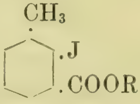
Erst als die beiden Methylgruppen im *vic.-m*-Xylidin in Carboxylgruppen verwandelt worden waren, gelang die Kondensation des Jod-isophthalsäureesters (I) zum Diphenylderivat (II).



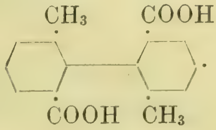
I.



II.



III.

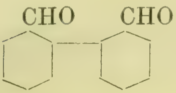


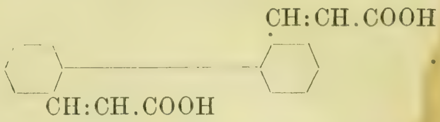
IV.

Ein Anhydrid war aus dieser Säure nicht zu erhalten, auch trotzte sie allen Kondensationsversuchen. Lediglich mit Kupfer auf 400° erhitzt, ergab das Tetrachlorid der Säure eine amorphe, rote Substanz mit Säurecharakter, welche ich jedoch nicht rein erhalten konnte und deren Konstitution unbestimmt blieb.

Für eine weitere Möglichkeit bot sich die 2.2'-Dimethyl-diphenyl-6.6'-dicarbonsäure (IV) dar, welche zwar aus dem entsprechenden Jod-toluylsäureester (III) beim Verschmelzen mit Kupfer erhalten werden konnte, aber in so schlechter Ausbeute, daß ich von weiteren Versuchen absehen mußte.

Nach weiteren vergeblichen Bemühungen, welche speziell die Einwirkung von Grignards Reagens auf Diphenyldijodid betrafen, versuchte ich aus *o*-Jod-zimtsäureester die Diphenyl-2.2'-diacrylsäure (VI) darzustellen.

V. 

VI. 

Auch dieser Ester reagiert wieder mit Kupfer nicht. Es gelang mir jedoch, die gesuchte Verbindung zu erhalten, als ich *o*-Jod-benzaldehyd mit Kupfer in den bisher unbekannten Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (V) verwandelte und diesen der Perkinschen Reaktion unterwarf. Auf diese Weise erhielt ich die Säure in allerdings sehr schlechter Ausbeute. Alle Versuche, hieraus unter Abspaltung der Carboxylgruppe Pyren zu erhalten, sind fehlgeschlagen.

Es erübrigt mir noch, den Farbwerken Höchst a. M., den HHrn. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh. und den Elberfelder Farbenfabriken für Überlassung verschiedener Präparate meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Eigenschaften der Diphenyl-2.6.2'.6'-tetracarbonsäure.

vic.-Acetylamido-isophthalsäure (2-Acetylamido-benzol-1.3-dicarbonsäure.)

Diese Säure ist zwar schon von E. Nölting und C. Gachot[1]) beschrieben, ich möchte jedoch nähere Angaben über ihre Darstellungsweise machen.

16.3 g *vic.-m*-Acetxylidin (dargestellt aus *vic.-m*-Xylidin durch einstündiges Kochen mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid) wurden in einem Liter Wasser suspendiert, in welchem 25 g Magnesiumsulfat aufgelöst waren. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rühren mit einer Turbine auf etwa 60° erhitzt. Dazu wurden in kleinen Portionen 63 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugefügt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht höher wie 75—80° steigt. Die Operation dauerte etwa 2 Stunden, die rote Farbe der Lösung blieb dann bestehen. Es wurde heiß filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen und aus der auf etwa 400 ccm eingeengten Lösung die gebildete Säure durch Zugabe von Salzsäure ausgefällt. Diese ist meist mit etwas 2-Acetylamino-toluylsäure[2]) verunreinigt. Selbst wenn man sie mehrfach aus Wasser umkrystallisiert, ist sie nicht rein, wie die Analysen zeigen:

$C_{10}H_9O_5N$ (223.08). Ber. C 53.81, H 4.04.
Gef. » 54.49, 54.48, » 4.81, 5.13.

Erwärmt man aber die Säure mit wenig Essigsäureanhydrid, so krystallisiert beim Erkalten ein dem Acetylanthranil entsprechender Körper aus,

$$COOH.C_6H_3<\begin{matrix}N.CO.CH_3\\ \vdots \\ CO\end{matrix}.$$

Diese Verbindung bildet schwach gelb gefärbte Krystalle vom Zersetzungspunkt 217—218° und ist in Soda noch löslich.

0.1370 g Sbst.: 0.2962 g CO_2, 0.0451 g H_2O.

$C_{10}H_7O_4N$ (205.06). Ber. C 58.53, H 3.41.
Gef. » 58.97, » 3.68.

Krystallisiert man diesen Körper aus Wasser um, so erhält man die Dicarbonsäure rein zurück. Sie bildet sehr stark blau fluorescierende Nadeln und zersetzt sich unter vorherigem Erweichen bei 195—200° bei 205—206°.

0.1633 g Sbst.: 0.3242 g CO_2, 0.0631 g H_2O.

$C_{10}H_9O_5N$ (223.08). Ber. C 53.81, H 4.04.
Gef. » 54.14, » 4.32.

Je 10 g der Acetamido-isophthalsäure wurden mit etwa 50 ccm Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 konzentriert; 2 Vol. Wasser) etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt und in kaltes Wasser gegossen. Die ausgeschie-

[1]) B. **39**, 73 [1906]. [2]) W. v. Miller, B. **24**, 1909 [1891].

dene Amino-isophthalsäure wurde direkt auf Jod-isophthalsäure verarbeitet.

Jod-isophthalsäure (2-Jod-benzol-1.3-dicarbonsäure).

17.9 g Amido-isophthalsäure wurden mit etwa 100 ccm Wasser und 10.6 g Soda in Lösung gebracht und 6.9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzugefügt. Die Mischung ließ man unter starkem Rühren und guter Kühlung in eine Lösung von 32 g konzentrierter Schwefelsäure in etwa 300 ccm Wasser eintröpfeln. Nur bei sehr langsamem Arbeiten konnte eine klare Diazolösung erhalten werden, welche man allmählich in eine Lösung von 30 g Jodkalium und 15 g Jod in wenig Wasser goß. Nach längerem Stehenlassen wurde auf 80° erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Der Äther ließ einen Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Oxy- und Jod-isophthalsäure bestand, das sich auch durch Umkrystallisieren nicht trennen läßt, wie die Analysen verschiedener Krystallisationen zeigen.

$C_8H_5O_4J$ (291.96). Ber. C 32.88, H 1.73.
Gef. » 45.76, 45.78, » 3.99, 3.95.

6 g des Gemisches wurden daher in 20 ccm Methylalkohol aufgelöst, mit Salzsäure gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Der gebildete Ester wurde in ätherischer Lösung zur Entfernung des Oxyesters mehrfach mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Sodann wurde verseift und die reine Jodisophthalsäure als ein in feinen Nadeln aus Wasser krystallisierendes, fast weißes Präparat vom Zersetzungspunkt 205—222° je nach Erhitzen erhalten.

0.1943 g Sbst.: 0.2388 g CO_2, 0.0335 g H_2O.

$C_8H_5O_4J$ (291.96). Ber. C 32.88, H 1.73.
Gef. » 32.52, » 1.93.

Der Jod-isophthalsäure-methylester selbst wurde beim Stehen fest und krystallisierte dann in zentimeterlangen Nadeln vom Schmp. 50°.

Diphenyl-2.6-2′6′-tetracarbonsäure.

Gleiche Gewichtsteile Jod-isophthalsäureester und Naturkupfer C wurden erhitzt. Bei 140—150° (Thermometer im Bade) begann die Reaktion. Es wurde zu ihrer Vollendung etwa noch 1/4 Stunde bei 200° erhitzt und die erkaltete Schmelze des öfteren mit Methylalkohol ausgezogen. Der Auszug hinterließ beim Eindampfen weiße Nadeln vom Schmp. 125—126°, den Tetramethylester der gesuchten Säure.

0.1302 g Sbst.: 0.2966 g CO_2, 0.0554 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_8$ (386.14). Ber. C 62.15, H 4.69.
Gef. » 62.14, » 4.73.

Die Verseifung des Esters ergab die Tetracarbonsäure, die aus weißen, irisierenden Blättchen besteht und in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich ist. Sie war bei 350° noch nicht geschmolzen.

0.1313 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.0400 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_8$ (330.08). Ber. C 58.17, H 3.05.

Gef. » 58.29, » 3.48.

Zur Überführung der Säure in einem ringförmigen Körper wurden eine Anzahl Versuche gemacht. Zuerst wurde die Säure in das Chlorid übergeführt.

1 g Säure wurde mit 2.5 g Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 170° erwärmt, wobei das Oxychlorid abdestillierte. Es hinterblieb eine spröde Masse, die mit Soda gewaschen und nach dem Trocknen in Benzol gelöst wurde und mit Ligroin sich ausfällen ließ. Der Schmelzpunkt lag bei 189—190° unter vorherigem Erweichen. Bei der Analyse wurde, wie häufig bei diesen Chloriden, zu wenig Chlor gefunden.

0.1358 g Sbst.: 0.1680 g AgCl.

$C_{16}H_6O_4Cl_4$. Ber. Cl 35.12. Gef. Cl 30.60.

Reduktionsversuche des Chlorids, wie der Säure mit Natriumamalgam, Zinkstaub und Salzsäure, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor blieben erfolglos, selbst die Zinkstaub-Destillation lieferte kein Pyren.

Als 1 g Chlorid mit 1 g Kupfer auf 350° im Metallbade erhitzt wurde, trat eine starke Reaktion ein, es sublimierte eine gelbe Substanz. Die Reaktionsmasse wurde mit Chloroform ausgezogen; nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterblieb eine schmierige Masse, die sich mit Soda ausziehen ließ. Beim Fällen des Auszuges mit Sänre erhielt ich eine rote amorphe Substanz, die sich nicht weiter reinigen ließ.

0.1487 g Sbst.: 0.3699 g CO_2, 0.0443 g H_2O.

Gef. C 67.85. H 3.33.

Die Analyse ergab keinen Aufschluß über die Konstitution.

II. Darstellung der 2.2'-Dimethyl-diphenyl-6.6'-dicarbonsäure.

Als Ausgangsprodukt diente *m*-Toluylsäure (von Kahlbaum bezogen), welche nach den Angaben von Findeklee[1]), Jürgens[2]) und Müller[3]) in die 1-Methyl-2-nitro-benzol-3-carbonsäure (2-Nitro-*m*-toluylsäure) und durch Veresterung und Reduktion in den 1-Methyl-

[1]) B. **38**, 3557 [1905]. [2]) B. **40**, 4409 [1907]. [3]) B. **42**, 423 [1909].

2-amino-benzol-3-carbonsäuremethylester (2-Amino-*m*-toluylsäuremethylester) verwandelt wurde. Diesen Angaben ist nichts hinzuzufügen.

1-Methyl-2-jod-benzol-3-carbonsäure.

3 Teile des genannten Aminoesters, 15 ccm Wasser, 3 ccm Salzsäure, 40%, wurden gemischt, stark gekühlt und mit 1.7 g Natriumnitrit, in 5 ccm Wasser gelöst, diazotiert. Die Diazolösung wurde filtriert und in eiue Lösung von 20 g Jodkalium in 30 ccm Wasser eingegossen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, mehrfach mit verdünnter Natronlauge gewaschen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen abgedunstet.

Aus dem entstandenen öligen Ester ließ sich durch Verseifen die Säure freimachen, die bei 145—146° unter vorherigen Erweichen bei 135° schmilzt. Es sind Nadeln, welche sich aus Benzol oder Methylalkohol umkrystallisieren lassen.

0.1196 g Sbst.: 0.1628 g CO_2, 0.0315 g H_2O.

$C_8H_7O_2J$ (261.96). Ber. C 36.64, H 2.69.

Gef. » 37.12, » 2.94.

Die Hauptmenge des Esters wurde destilliert und das bei 280—290° übergehende weiter verarbeitet.

2.2'-Dimethyl-diphenyl-6.6'-dicarbonsäuse.

Der Ester wurde mit gleichen Mengen Naturkupfer C nicht höher wie 220° (Thermometer im Bad) erhitzt und die Schmelze mit Benzol ausgezogen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge verseift, die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die halbfeste Masse wurde mit Äther aufgenommen und die trockne ätherische Lösung mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Es schieden sich weiße Krystalle aus, die nochmals aus Eisessig umkrystallisiert wurden und dann bei 230° unter starkem vorherigem Sintern schmelzen. Die Ausbeute war sehr gering.

0.1572 g Sbst.: 0.4091 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$ (270.11). Ber. C 71.11, H 5.22.

Gef. » 70.97, » 5.29.

III. Darstellung und Eigenschaften der Diphenyl-2.2'-diacrylsäure.

Versuche, aus dem öligen *o*-Jodzimtsäuremethylester, welchen man aus *o*-Amidozimtsäuremethylester (vom Schmp. 65°, gelbe seidenweiche Nadeln) erhalten kann, durch Verschmelzen mit Kupfer zu dem Diphenylderivat zu gelangen, sind fehlgeschlagen.

Deshalb wurde aus *o*-Aminobenzaldehyd nach den Angaben von Bamberger und Demuth[1]) eine Diazolösung dargestellt und durch Zersetzung mittels Jodkalium der *o*-Jod-benzaldehyd gewonnen, dieser zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge behandelt. Zur Identifikation habe ich das noch unbekannte *o*-Jodbenzyliden-anilin gewonnen, welches aus 3 g gut getrocknetem *o*-Jodbenzaldehyd durch Erwärmen mit 1.2 g frisch destilliertem Anilin auf dem Wasserbade entstand. Der Körper ließ sich aus Methylalkohol in weißen Nadeln erhalten und schmilzt bei 75—76°.

0.1609 g Sbst.: 0.3006 g CO_2, 0.0509 g H_2O.

$C_{13}H_{10}NJ$ (307.01). Ber. C 50.81, H 3.28.

Gef. » 50.95, » 3.54.

Diphenyl-*o*,*o'*-dialdehyd.

Je 12 g *o*-Jodbenzaldehyd wurden mit 12 g Naturkupfer C im Bade auf 210—220° erhitzt. Um 200° tritt eine heftige Reaktion ein, die sorgfältig zu beobachten ist, wenn man Verluste vermeiden will. Die Schmelze wurde sodann mit Methylalkohol ausgezogen, der eine braune, ölige, ähnlich wie Benzaldehyd riechende Masse hinterließ, deren Krystallisation nicht gelang.

Wurde dieser dickflüssige Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit entsprechenden Mengen Hydroxylamin-Chlorhydrat und Soda in Wasser versetzt, sodann kurz aufgekocht, so schied sich beim Erkalten ein gelber Körper ab, der aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Weitere Krystallisationen geschahen aus verdünntem Eisessig. Es sind gelbe Nadeln, die bei 175—176° schmelzen und der Analyse nach das Dioxim des Dialdehyds darstellen.

0.1077 g Sbst.: 0.2771 g CO_2, 0.0529 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240.10). Ber. C 69.97, H 5.03.

Gef. » 70.17, » 5.50.

Diphenyl-2.2'-diacrylsäure.

Wurde der dickflüssige Rückstand von der Kondensation des Jodbenzaldehyds mit Kupfer mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat 6 Stunden auf 145° im Bade erhitzt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit Sodalösung aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und mit Tierkohle einige Zeit behandelt, so fiel beim Ansäuern ein harziger, bald erstarrender Körper aus, der, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Krystalle bildet, die unter Aufschäumen bei 286° schmelzen.

---

[1]) B. **34**, 1329, 1338 [1901].

0.1451 g Sbst.: 0.3883 g CO_2, 0.0706 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.11). Ber. C 73.44, H 4.79.

Gef. » 72.99, » 5.45.

0.1141 g Substanz brauchten 7.8 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH, statt berechnet 7.76 ccm.

Zur sicheren Feststellung der Konstitution wurde die Säure oxydiert und zwar in Natriumcarbonat gelöst und mit soviel 1-prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Der Braunstein wurde mit schwefliger Säure zur Lösung gebracht und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine feste Säure, die mit Essigsäureanhydrid in das bei 217° schmelzende Anhydrid verwandelt wurde. Das Anhydrid ließ sich wieder mit Alkali zu einer bei 228—229° schmelzenden Säure verseifen. Beide Schmelzpunkte stimmen genau auf Diphensäure bezw. deren Anhydrid.

Versuche, aus der Diphenyl-diacrylsäure mittels Destillation bei gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck, in Form der Säure oder des Calciumsalzes, ferner unter Zusatz von Kalk oder Bleioxyd oder gar mit Zinkstaub Pyren zu erhalten, sind resultatlos verlaufen. Es wurde gewöhnlich eine ölige Substanz erhalten, die in äußerst geringer Menge eine krystallinische Ausscheidung fallen ließ, welche mit Pikrinsäure ein bei etwa 140° schmelzendes Pikrat lieferte. Bei den geringen Mengen mußte eine weitere Untersuchung dieses Körpers unterbleiben.

---

295. N. Zelinsky und N. Glinka: Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Den seltenen Fall einer gleichzeitig verlaufenden Reduktions- und Oxydationskatalyse beobachteten wir bei der Einwirkung von Palladiumschwarz und Wasserstoff auf den Tetrahydro-terephthalsäureester.

Der eigentliche Zweck unserer Arbeit war, einen neuen Modus zur Darstellung bedeutender Mengen der *cis*-Hexahydro-terephthalsäure zu finden, welche uns als Ausgangsmaterial für weitere Forschungen dienen sollte[1]). Die bekannte Methode Baeyers[2]) zur Dar-

---

[1]) B. **34**, 3801 [1901]. [2]) A. **245**, 168, 172 [1888].

stellung dieser Säure ist sehr umständlich, besonders aber gibt sie geringe Ausbeuten wegen des leichten Überganges der labilen *cis*- in die *trans*-Form. In Anbetracht dessen gingen wir an den Versuch, den Tetrahydro-terephthalsäureester in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Katalysator zu reduzieren. Schon längst ist von dem einen [1]) von uns auf den glatten Verlauf von Reduktionsreaktionen in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Wasserstoffüberträger hingewiesen worden. Die Umwandlung von Acetylen und Äthylen in Äthan unter der Einwirkung von Platinschwarz und Wasserstoff hat als erster Wilde [2]) beobachtet. In den letzten Jahren bedienten sich Fokin [3]) und Willstätter [4]) des Platinschwarz und Wasserstoffes zur Reduktion ungesättigter Verbindungen, während Paal [5]) und seine Mitarbeiter zu gleichem Zwecke mit Erfolg kolloidales Palladium verwendeten.

Gleich die ersten Versuche der katalytischen Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters ergaben ein positives Resultat, allein es komplizierte sich durch eine parallel verlaufende Nebenreaktion, und zwar eine Oxydationsreaktion. So erhielten wir denn schließlich zwei ganz bestimmte Verbindungen: den Hexahydro-terephthalsäureester als das erwartete Reduktionsprodukt und den Terephthalsäureester als Oxydationsprodukt, welcher sich unerwarteter Weise unter Umständen gebildet hatte, die doch eine Reduktionskatalyse besonders begünstigen sollten.

Bezüglich der Ausbeuten an beiden, bei der Katalyse entstehenden Verbindungen muß bemerkt werden, daß sie nicht gleich sind. Die Ausbeute an Terephthalsäureester ist etwa 2—3 Mal geringer als die an Hexahydroester. Wie sollte nun der Mechanismus der Oxydationsreaktion in unserem Falle zu erklären sein? Diese Frage schien in theoretischer Hinsicht besonders interessant.

1. In erster Linie schien die Vermutung nicht ausgeschlossen, daß die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes der niederen Oxydationsstufen des Palladiums stattfinden konnte. Mond [6]), Ramsay und Shields haben den Sauerstoffgehalt des bei 100° getrockneten Palladiumschwarz zu 1.65 % gefunden. Diese Sauerstoffmenge wäre im Falle unserer Reaktion zureichend zur Bildung nachweisbarer Mengen Terephthalsäureesters, falls die Oxydationsreaktion selbständig und unabhängig von dem Reduktionsprozeß verlaufen würde. Jedoch lehrte ein Versuch, daß unter der Einwirkung des Palladiumschwarz

---

[1]) B. 31, 3203 [1898]. [2]) B. 7, 354 [1874].

[3]) Ж. 38, 416 [1906]; **39**, 608 [1907]. [4]) B. **41**, 1475, 2199 [1908].

[5]) B. 38, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273 [1908]; **42**, 1541, 2239, 3930 [1909].

[6]) Z. a. Ch. **16**, 325 [1898[.

bei Abwesenheit von Wasserstoff eine Oxydationsreaktion nicht stattfindet. Wir behandelten im Schüttelapparat 3 g Tetrahydro-terephthalsäure-methylester in konzentrierter ätherischer Lösung mit 2 g eines sehr aktiven Palladiumschwarz-Präparates im Laufe von 5 Stunden, konnten aber die Bildung von Terephthalsäureester nicht nachweisen. Der Oxydationsreaktion, welche zur Bildung des Terephthalsäureesters führt, wäre somit keine selbständige Bedeutung zuzuschreiben, und scheinbar ist sie unabhängig von dem Sauerstoffgehalt des Katalysators, zumal da letzterer unter den Versuchsbedingungen, wie weiter unten beschrieben werden wird, der beständigen Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt ist und sauerstofffrei sein dürfte. Die Oxydationsreaktion verläuft folglich gleichzeitig mit der Reduktion und wird durch sie beeinflußt.

2. Die Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäureesters in den Ester der Terephthalsäure kann man sich einerseits als Dehydrogenisationsprozeß unter der Einwirkung des Palladiums vorstellen. Den Beginn der Reaktion leitet der Palladiumwasserstoff ein, welcher den Tetrahydro- zum Hexahydroester reduziert; den verlorenen Wasserstoff ersetzt er aber nicht auf Kosten des ununterbrochen dem Reaktionsgemisch zugeführten Wasserstoffes, sondern auf Kosten des chemisch gebundenen, gespannten Wasserstoffes des Tetrahydroesters. Ein solches Verhalten des Katalysators erinnert an die anaeroben Fermente, welche zu ihrer Lebenstätigkeit den chemisch gebundenen Sauerstoff dem freien Luftsauerstoff vorziehen. Der Palladiumwasserstoff gibt also nur den Anstoß zur Reaktion, während des weiteren die Rolle des Palladiums als Katalysator in der Umgruppierung der Wasserstoffatome dreier Moleküle des Tetrahydro-terephthalsäureesters besteht. Letzterer verschwindet als intermediäre Hydroverbindung, indem er zwei neue Körper bildet: den Hexahydro-terephthalsäure- und den Terephthalsäureester:

$$3\,C_{10}H_{14}O_4 + Pd \longrightarrow \begin{matrix} 2\,C_{10}H_{16}O_4 \\ C_{10}H_{10}O_4 \end{matrix}.$$

3. Ferner mag zur Aufklärung des Mechanismus der gleichzeitigen Reduktions- und Oxydationskatalyse eine unlängst von Bach[1]) ausgesprochene Hypothese herangezogen werden. Zur Erklärung der Wasserspaltung im System Hypophosphit-Palladium glaubt Bach eine wichtige Bedeutung dem Palladiumwasserstoff zuschreiben zu können, indem er voraussetzt, daß das Wasser durch Bildung eines sehr labilen, noch unbekannten Oxyperhydrides — OH_4 — den Zerfall des Palladiumperhydrids unterstützen könnte. Diesem Oxyperhydrid dürfte

[1]) B. **42**, 4470 [1909].

nach Bach bei den biochemischen Reduktionsvorgängen eine ähnliche Rolle zuzuschreiben sein, wie sie dem Wasserstoffperoxyd und den Peroxyden überhaupt bei den biochemischen Oxydationen zugeschrieben wird. Uns erscheint es nicht ausgeschlossen, daß im Falle unserer Reaktion unter dem Einfluß des Palladiumwasserstoffes aus dem in geringer Menge anwesenden Wasser als Zwischenprodukt Oxyperhydrid entsteht, dem wir folgende Struktur zuschreiben:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}.$$

Die Überladung des Sauerstoffs mit Wasserstoffatomen soll nicht mit einer Erhöhung der Valenz des Sauerstoffatomes verbunden, sondern so zu verstehen sein, daß unter dem Einfluß der Spannung des Wasserstoffes im Palladium eine Störung der im Wassermolekül normal wirkenden Affinitäten stattfindet, und daß die Affinitätskräfte, welche früher auf die Wasserbildung hinwirkten, im Molekül des Oxyperhydrids gleichmäßig auf vier Wasserstoffatome verteilt sind. Es resultiert ein viel labileres System als das Wasser, dessen Zerfall jedoch nur nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$OH_4 = H_4 + O.$$

Ein solcher Zwischenkörper ist nun im Stande, gleichzeitig eine Reduktions-, wie auch eine Oxydationsreaktion zu bewirken, und könnte zu dem Resultat führen, welches wir an dem Tetrahydro-terephthalsäureester zu beobachten Gelegenheit hatten.

Nach unserer Meinung kann die Bedeutung des Oxyperhydrids (Sauerstoffsuperhydrid) bei katalytischen Reduktionsreaktionen eine sehr große sein, insbesondere in den Fällen, wo die Umstände seine Entstehung besonders begünstigen. Ipatiew beobachtete bei seinen bekannten Versuchen der katalytischen Reduktion unter sehr hohem Druck, daß die Anwesenheit von Sauerstoff im reduzierten Katalysator, z. B. Nickel, einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion zeigte. Er erklärte dies dadurch, daß das aus dem Oxyd und Wasserstoff entstehende Wasser sofort wieder auf das reduzierte Metall einwirkt und der dabei frei werdende Wasserstoff besonders energisch reduzierend wirkt. Uns scheint, daß gerade die Umstände, unter welchen Ipatiew seine Versuche anstellte (erhöhter Druck), besonders die Entstehung des Oxyperhydrids begünstigten. Auch für viele Fälle von Reduktionen nach Sabatiers Methode wurde von verschiedenen Forschern bemerkt, daß besonders wirksam diejenigen Nickelpräparate waren, welche bei niedrigen Temperaturen (200—250°) gewonnen wurden. Ein solches Nickel aber muß noch ziemlich bedeutende Sauerstoffmengen enthalten.

Die Anwesenheit von Oxyd im Katalysator erhöht also dessen Aktivität und zwar höchstwahrscheinlich dadurch, daß es zur Bildung von Wasser und darauf Oxyperhydrid führt, welch letzteres im Moment des Zerfalles die Reduktion der ungesättigten Verbindung einerseits und die Oxydation des Katalysators andererseits bewirkt.

Experimenteller Teil.

Der Δ^1-Tetrahydro-terephthalsäureester wurde nach Baeyer[1]) hergestellt und in den Methylester übergeführt. Letzterer wurde von nebenher entstehendem *p*-Toluylester durch Abtreiben mittels Wasserdampfes gereinigt und im Vakuum fraktioniert. Für die ersten Versuche standen uns 32 g des Esters mit konstantem Sdp. 147° bei 9 mm Druck zur Verfügung. Der destillierte Ester zeigte den Schmp. 35°; der aus Wasser umkrystallisierte 37°, wie auch Baeyer angibt. Die Reinheit des Präparats wurde durch die Analyse kontrolliert.

0.2758 g Sbst.: 0.613 g CO_2, 0.1752 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.58, H 7.12.
Gef. » 60.62, » 7.11.

Die Herstellung des Palladiumschwarz.

Ein sehr aktives Palladiumschwarz erhielten wir auf folgende Weise. 1 l 2-proz. Palladiumammoniumchlorürlösung wurde mit 24 g Ameisensäure (1.2) gemischt und der Lösung unter Erwärmen 50 ccm 20-prozentiges Ätzkali zugesetzt. Bei fortgesetztem Erwärmen dieser Mischung tritt eine lebhafte Reaktion ein, wobei das Palladium als schwammige Masse ausfällt, während die überstehende Lösung sich vollständig klärt. Das abfiltrierte Palladium wird mit viel Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Im trocknen Zustand wird die schwammige Masse zu einem feinen leichten Pulver zerrieben, welches sich sehr aktiv zeigt: es erglüht an der Luft in Anwesenheit von Alkoholdämpfen und zerlegt schon bei Zimmertemperatur Ameisensäure. Letztere Eigenschaft ist sehr bemerkenswert: 1 g Palladiumschwarz und 20 g Ameisensäure (1.22) gaben bei Zimmertemperatur im Lauf von 140 Minuten 103 ccm eines Gases. Bei 60—70° verlief diese fermentartige Spaltung viel energischer. In 17 Minuten wurden 106 ccm Gas erhalten, welches hauptsächlich aus Kohlendioxyd und Wasserstoff bestand. In letzterer Hinsicht gleicht das von uns erhaltene Palladium dem molekularen Rhodium (Sainte-Claire-Deville).

---

[1]) A. **245**, 159.

Tetrahydro-terephthalsäureester, Palladium und Wasserstoff.

15 g des Tetrahydroesters wurden in wenig absolutem Äther gelöst. Zu der Lösung wurden ca. 5 g Palladiumschwarz gegeben und bei gewöhnlicher Temperatur ein Strom gut gereinigten, trocknen Wasserstoffs hindurchgeschickt (alkalische Bleilösung, 2 Waschflaschen mit Permanganatlösung, Schwefelsäure und Calciumchlorid). Der sich verflüchtigende Äther wurde durch den Kühler, welcher mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, durch neue Portionen ersetzt. Nach fünf Stunden wurde die ätherische Lösung ein wenig eingeengt, worauf gut ausgebildete lange Nadeln ausfielen, welche, aus Äther krystallisiert, den Schmp. 141—142° zeigten. Bei weiterem Eindampfen der Lösung fiel noch eine geringe Menge derselben Krystalle aus, worauf jedoch keine weitere Neigung zur Krystallbildung trotz mehrtägigen Verweilens im Exsiccator beobachtet werden konnte. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert, wobei 9 g eines öligen Esters erhalten wurden, welcher bei 140—143° (10 mm Druck) überging, d. h. bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als für den Tetrahydro-terephthalsäureester zu erwarten wäre (s. oben).

Die Permanganat-Probe an dem krystallinischen Körper zeigte, daß eine gesättigte Verbindung vorliegt, welche wir geneigt waren, für den Hexahydro-terephthalsäureester zu halten, allein die Analyse belehrte uns eines anderen:

0.2488 g Sbst.: 0.5660 g CO_2, 0.1173 g H_2O. — 0.2009 g Sbst.: 0.4558 g CO_2, 0.0952 g H_2O. — 0.229 g Sbst.: 0.5196 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.83, H 5.19,
Gef. » 62.06, 61.80, 61.87, » 5.36, 5.30, 5.19.

Es zeigt sich, daß die Krystalle als Terephthalsäuremethylester anzusprechen sind, deren Schmelzpunkt Baeyer[1]) etwas tiefer, zu 140°, angibt. Die ölige Fraktion reduzierte leicht Permanganat, enthielt somit noch teilweise Tetrahydroester. Sie wurde daher von neuem in absolutem Äther gelöst und in Anwesenheit desselben Palladiumschwarz noch 7 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Nach Abdunstung des Äthers wurde ein kleiner Teil des öligen Produktes mit Alkali behandelt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Soda neutralisiert. Das Versagen der Permanganatreaktion bewies nun die Abwesenheit von ungesättigten Verbindungen. Im Vakuum fiel noch eine geringe Menge des krystallinischen Terephthalsäuremethylesters aus, nach dessen Entfernung die ölige Substanz fraktioniert wurde. Sie ging vollständig (8 g) bei 132.5° (10 mm Druck) über.

---

[1]) l. c. 140.

0.2283 g Sbst.: 0.5014 g CO_2, 0.1642 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 59.97, H 8.05.
Gef. » 59.92, » 8.05.

Die Analyse, wie auch der gesättigte Charakter der Substanz, ließen keinen Zweifel aufkommen, daß der Hexahydroterephthalsäure-methylester vorlag. Seine Konstanten sind folgende:

$d_4^{20} = 1.1112^0$; $n_{20} = 1.4584^0$.

Mol.-Refr. Ber. 49.76. Gef. 49.18.

Die Molekularrefraktion ist ein wenig herabgedrückt.

Beim Abkühlen im Kältegemisch (Eissalz) erstarrt der Hexahydroester zu einer festen, krystallinischen Masse, welche bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird.

Daß dieser Ester der *cis*-Form entspricht, ergibt sich daraus, daß er beim Verseifen glatt in die beim Erwärmen leicht wasserlösliche *cis*-Hexahydrosäure übergeht, welche, aus Wasser krystallisiert, in Tafeln vom Schmp. 168—169° ausfällt, während Baeyer den Schmelzpunkt etwas niedriger (161—162°) angibt.

Ungeachtet dessen, daß die Methode der katalytischen Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters von einer teilweisen Dehydrogenisation desselben begleitet wird, glauben wir dennoch, daß besagter Weg empfehlenswerter zur Darstellung der *cis*-Hexahydrosäure ist. Zugleich hoffen wir, bald die Frage zu klären, ob es möglich sein wird, Bedingungen zu finden, unter denen die Reduktion mit Hilfe des Palladiums unter Ausschluß der nebenherlaufenden Oxydationsreaktion gelingt.

Zum Schluß erachten wir es für notwendig, zu bemerken, daß mit sonst aktivem Platinschwarz, nach Loew [1]) bereitet, die Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters nicht gelingt. Mit Platinschwarz, welches durch Reduktion von Platinammoniumchlorid (Ameisensäure und Alkali) dargestellt wurde, verlief die Reaktion wie beim Palladiumschwarz unter Bildung von Terephthal- und Hexahydroterephthalsäureester, jedoch bedeutend langsamer. Die Wasserstoffeinwirkung mußte sehr andauernd sein. Somit ist die Anwendung des Palladiums vorzuziehen.

---

[1]) B. **23**, 289 [1890].

296. N. Zelinsky und A. Gorsky: Neues über $\Delta^{1.3}$-Dihydro-benzol.

[Aus d. Chem. Laborat. der organ. u. analyt. Chemie a. d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Vor 2 Jahren[1]) haben wir einige Angaben über zwei isomere Dihydro-benzole gemacht. Die optischen Eigenschaften des einen dieser beiden Kohlenwasserstoffe, sowie unsere Ansicht über seine Konstitution haben Zweifel von zwei Autoren hervorgerufen. Der eine von ihnen, Brühl[2]), neigt, indem er auf die bewiesene optische Exaltation bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen hindeutet, zur Annahme, daß der in Rede stehende Kohlenwasserstoff eine andere Konstitution hat, und spricht unseren Erwägungen (die wir, beiläufig bemerkt, gar nicht kategorisch ausgesprochen haben) Beweiskraft ab. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß gerade bei ähnlichen, d. h. einfachsten, nicht substituierten Cyclodienen bis heute noch kein einziger Fall von Exaltation beobachtet worden ist. Es ist darum wohl noch zu früh, die Regel auf solche Fälle zu verallgemeinern. In der Abhandlung[3]) des genannten Verfassers, in welcher auch eine Übersicht über Verbindungen mit optischer Exaltation gegeben wird, finden wir nur das Cycloheptatrien (Tropiliden von Merling), dessen optische Konstanten Eykman[4]) bestimmt hat. Eykman gibt übrigens von dem Präparat keine besonders zuverlässige Beschreibung. Dasselbe Cycloheptatrien, wie auch das Cycloheptadien zeigen in Willstätters[5]) Präparaten keine Exaltation. Das eben Gesagte gilt auch für das Cyclopentadien von Kraemer und Spilker[6]). In diesem Kohlenwasserstoff können die Doppelbindungen nur konjugiert sein (wenn man Acetylen- oder Allenbindungen als wenig wahrscheinlich ausschließt). Aber auch in diesem Falle hat man keine Exaltation beobachtet.

Die zweite Erwiderung rührt von Harries und von Splawa-Neyman[7]) her, welche die Homogenität unseres Kohlenwasserstoffes bezweifelt haben. Die Verfasser haben bewiesen, daß in dem Kohlenwasserstoff, welchen sie bei der Destillation von Dibrom-(1.2)-cyclohexan mit Chinolin erhielten, und welcher in seinen Konstanten einen ziemlich scharfen Unterschied ($d_4^{22} = 0.8302$; $n_{22} = 1.4642$) von unserem Kohlenwasserstoff ($d_4^{20} = 0.8376$; $n_{20} = 1.4700$) zeigt, außer dem Cyclohexadien-(1.3), auch noch Cyclohexen vorhanden ist. Der Gehalt

[1]) B. **41**, 2479 [1908]. [2]) B. **41**, 3718 [1908]. [3]) B. **40**, 881 [1907].
[4]) B. **25**, 3072 [1892]. [5]) A. **317**, 232, 262 [1901].
[6]) B. **29**, 557 [1896]. [7]) B. **42**, 693 [1909].

an letzterem beträgt nicht weniger als 10%. Diese Menge ist, nach der Meinung der Verfasser, genügend, um die optische Exaltation zu maskieren.

Beim näheren Studium der Reaktion zwischen 1.2-Dibrom-cyclohexan und Chinolin, bemerkten wir, daß die verhältnismäßigen Mengen von Dibromid und Chinolin, sowie die Reaktionsbedingungen von Einfluß auf die Natur des Endproduktes sind. Am vorteilhaftesten ist es, 3—4 Tle. Chinolin auf 1 Tl. Dibromid zu gebrauchen. Wenn man zur Reaktion mehr Chinolin nimmt, bildet sich, außer Cyclohexadien, ein ungesättigtes Monobromid, dessen Ausbeute bis 15—20% der Theorie erreicht, wenn man das Dibromid tropfenweise in siedendes Chinolin einträgt. Der Kohlenwasserstoff, welcher sich im letzten Falle bildet, ist ein Gemisch von ungefähr gleichen Mengen Cyclohexadien und Cyclohexen. Der Kohlenwasserstoff aber, über dessen Eigenschaften[1]) wir berichtet haben, konnte nur eine analytisch nicht nachweisbare Menge von Cyclohexen enthalten haben. Um die Frage zu lösen, wie weit solche Beimischungen die Exaltationserscheinungen verdunkeln können, haben wir refraktometrische Messungen gemacht mit Gemengen des Kohlenwasserstoffs Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) von Klages[2]), der ein großes optisches Inkrement besitzt, mit Dimethyl-(1.3)-cyclohexen[3]). Die folgende Tabelle zeigt, daß die Ansicht von Harries und Splawa-Neyman nicht richtig ist.

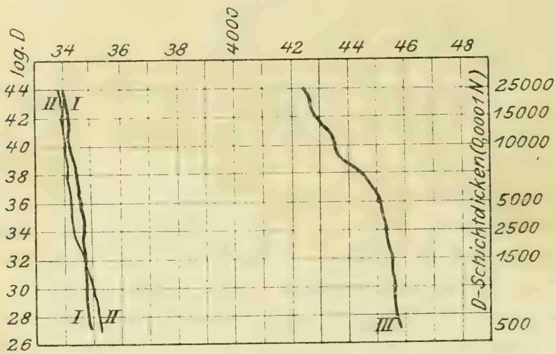
% C_8H_{14} im Gemisch	n_D^{20}	d_4^{20}	Mol.-Ref. für 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) gefunden	Exaltation
0	1.4853	0.8368	37.04	1.01
9.93	1.4806	0.8337	36.86	0.83
20.72	1.4768	0.8307	36.72	0.69
48.48	1.4657	0.8215	36.41	0.38

Klages gibt für Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) die Mol.-Ref. zu 37.10 an. Eine Zusatz von Dimethyl-(1.3)-cyclohexen, sogar in einer Menge von beinahe 50%, ist nicht imstande, beim Dimethyl-(1.3)-cyclohexadien-(1.3) die Exaltation soweit zu vermindern, daß sie unmerklich wird. Daraus erhellt, daß auch das Cyclohexadien-(1.3), aus 1.2-Dibromcyclohexan und Chinolin, für welches die konjugierte Stellung der Doppelbindungen durch Harries und von Splawa-Neyman bewiesen ist, wenn es wirklich Exaltation besäße, diese

[1]) loc. cit. [2]) B. 40, 2362 [1907]. [3]) B. 34, 3255 [1901].

selbst bei Anwesenheit ziemlich großer Mengen von Cyclohexen hervortreten lassen müßte. Somit kann die Abwesenheit der Exaltation auch beim individuellen Cyclohexadien-(1.3) als bewiesen angenommen werden. Die Reinheit unserer Cyclohexadiene ergibt sich auch aus dem Studium ihrer Absorptionsspectra. Beide Cyclohexadiene (Sdp. 80.5° und 85.5°) geben beinahe die gleiche, von der des Cyclohexens scharf verschiedene Absorption im Ultraviolett (Fig. 1).

Fig. 1.



I. Dihydrobenzol-1.3, Sdp. 80.5°. II. Dihydrobenzol-1.4, Sdp. 85.5°.
III. Tetrahydrobenzol, Sdp. 83.5°.

Die Anwesenheit irgendwie bedeutender Mengen von Cyclohexen würde sich durch diese Methode entdecken lassen. Wir halten den Zweifel von Harries über die Reinheit unseres Cyclohexadiens (80.5°) für unbegründet.

Brom-(1)-cyclohexen-(1).

Dieses ungesättigte Bromid wird, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Chinolin auf (1.2)-Dibrom-cyclohexan als Nebenprodukt erhalten. Von Chinolin durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure befreit, getrocknet und destilliert, siedet es bei 164—166° unter gewöhnlichem Druck und bei 69° (35 mm).

$$d_4^{20} = 1.3901, \quad n_D^{20} = 1.5134.$$

C_6H_9Br(|⁼) Mol.-Ref. Ber. 35.10. Gef. 34.84.

0.4540 g Sbst.: 0.3332 g AgBr.

Ber. Br 49.65. Gef. Br 49.78.

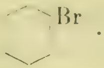
Die Oxydation mit Permanganat (drei Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Bromid) verläuft sehr schnell. Als Oxydationsprodukt wurde Adipinsäure erhalten. Das Bromid addiert Brom in Chloroformlösung ziemlich langsam; die Addition wird von mäßiger Entwicklung

von Bromwasserstoff begleitet. Nach Zugabe der theoretischen Menge Brom entfärbt sich das Reaktionsprodukt erst am folgenden Tage. Bei 16 mm siedet es bei 138—140°.

0.3584 g Sbst.: 0.6147 g AgBr.

$C_6H_9Br_3$. Ber. Br 74.77. Gef. Br 74.04.

Die Konstitution des ungesättigten Bromids ist die des Brom-(1)-cyclohexens-(1):



Die Beständigkeit dieses Bromids — es verändert sich nicht bei der Destillation mit Chinolin — illustriert die Schwierigkeit der Entstehung von Acetylen- oder Allenbindungen im Kern und spricht gegen die Rolle des Bromids als Zwischenglied beim Übergange vom Dibromid zum Cyclohexadien.

Hydrobromid von Crossley[1]).

Dies Hydrobromid wird durch vorsichtiges Zugießen einer 40-prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure im Überschuß zu Cyclohexadien-(1.3) bei sorgfältiger Kühlung erhalten. Die ausgeschiedene ölige Substanz siedet bei 80—80.5° unter 39 mm. Ausbeute 80 % der Theorie. Das Hydrobromid addiert Brom und bildet ein Tribromid, welches bei 150° (15 mm) überging.

0.3433 g Sbst.: 0.6003 g AgBr.

$C_7H_9Br_3$. Ber. Br 74.77. Gef. Br 74.40.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Hydrobromid mit der berechneten Menge Permanganat oxydiert. Die Reaktion geht sehr rasch und unter Selbsterwärmung vor sich. Die abfiltrierte Lösung des Oxydationsproduktes wird eine Zeitlang mit Alkali gekocht, die alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, eingedampft und vom Chlorwasserstoff zuerst auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuum befreit. Der trockne Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen. Der aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkrystallisierte Körper hatte den Schmp. 93—94°.

0.1469 g Sbst.: 0.2429 g CO_2, 0.0822 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.41, » 6.23.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

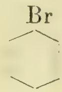
0.2550 g Sbst : 0.1470 g AgBr.

$C_6H_8O_5Ag_2$. Ber. Ag 57.42. Gef. Ag 57.64.

[1]) Soc. **85**, 1422 [1904].

Die so erhaltene zweibasische Oxysäure ist beständig; bei ca. 240° (20 mm) destilliert sie unter geringer Zersetzung. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird kein Wasser abgespaltet.

Crossley[1]) schreibt dem Hydrobromid folgende Konstitution zu:



indem er annimmt, daß die Addition von Bromwasserstoff an Cyclohexadien-(1.3) nach der Regel Thieles vor sich geht. Eine solche Erklärung stimmt nicht mit obigen Angaben überein. Die Oxydation eines Bromides von solcher Konstitution würde zur α-Oxy-adipinsäure (Schmp. 151°[2])) führen. Eine andere Stellung des Broms im Ringe könnte nur β-Oxy-adipinsäure liefern, welche, da sie gleichzeitig eine γ-Oxysäure ist, nur als γ-Lactonsäure[3]) bekannt ist. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Hydroxyls in der durch Oxydation erhaltenen Säure macht die Ansicht wahrscheinlich, daß das Hydrobromid eine andere Konstitution besitzt, als die, welche man ihm zuschreiben möchte, wenn man von der Konstitution des Cyclohexadiens-(1.3) ausgehen wollte. Das Produkt scheint also einer anomal verlaufenden Anlagerung von Bromwasserstoff seine Entstehung zu verdanken, oder der Ausgangskohlenwasserstoff selbst hat nicht die Konstitution, welche für ihn aus den Ergebnissen hervorgeht, die Harries bei der Oxydation mit Ozon erhalten hat. Auf die Möglichkeit einer anderen Konstitution dieses Cyclohexadiens wurde von uns schon früher hingewiesen[4]).

---

297. A. Michaelis und Arwed Günther: Über Diphenylstibin-Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 18. Juli 1911.)

Durch Erhitzen von Triphenylstibin in Xylollösung mit Antimontrichlorid auf 240° erhielt J. Hasenbäumer[5]) ein Monophenylchlorstibin, $C_6H_5.SbCl_2$, als festen, bei 79° schmelzenden Körper. Zur weiteren Erforschung dieser interessanten Verbindung habe ich in Ver-

---

[1]) loc. cit. [2]) Ince, Soc. **67**, 159 [1895].
[3]) Leuchs und Möbis, B. **42**, 1229 [1909].
[4]) B. **41**, 2487 [1908]. [5]) B. **31**, 2910 [1898].

ein mit Hrn. Arwed Günther[1]) wiederholt versucht, dieselbe darzustellen, aber immer statt ihrer einen 10° niedriger schmelzenden Körper erhalten, der sich als Diphenyl-chlor-stibin, $(C_6H_5)_2SbCl$, erwies. Da wir genau nach der Vorschrift des Hrn. Hasenbäumer arbeiteten, muß dieser bei der Beschreibung der Darstellung des Monophenyl-chlor-stibins irgend einen Punkt von Wichtigkeit nicht angegeben haben. Der Theorie nach ist es ja möglich, daß beide Chlorstibine nach der genannten Reaktion entstehen. Neuerdings habe ich in Verbindung mit Hrn. Lettermann gefunden, daß sich das Diphenyl-chlor-stibin noch leichter durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf eine heiße Benzollösung von Antimontrichlorid bildet und am besten in Form des Diphenylstibinoxyds isoliert wird. Es bildet sich so auch nur das Diphenyl-, nicht das Monophenylstibinchlorid. Diese Methode, nach der die Diphenylstibinverbindungen leicht zugänglich sind, soll später genauer beschrieben werden.

Diphenyl-chlor-stibin, $(C_6H_5)_2SbCl$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 10 g Triphenylstibin mit 13 g Antimontrichlorid und 6 ccm wasserfreiem Xylol im Einschmelzrohr 48 Stunden auf 240° erhitzt. Es ist unbedingt nötig, die Temperatur andauernd zwischen 240° und 245° zu erhalten, da die Ausbeute sonst stark vermindert wird. Der Rohrinhalt, eine braungefärbte Flüssigkeit darstellend, in der kleine Mengen eines dunklen Körpers suspendiert waren, wurde filtriert und das Filtrat der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Nach Entfernung des Xylols ging unter 15 mm Druck bei 170° wesentlich Antimonchlorid über; dann stieg das Thermometer rasch auf 185°, und es destillierte nun von 185—230° eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen, fast vollständig erstarrte. Diese Fraktion bestand wesentlich aus dem Diphenyl-chlor-stibin, dem aber noch etwas Antimontrichlorid hartnäckig anhaftete. Zur Entfernung wurde die Krystallmasse zweimal mit mäßig verdünnter Salzsäure bis zum Schmelzen erwärmt, der Rückstand nach dem Erstarren auf einer Tonplatte abgepreßt und im Exsiccator neben Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Eine erneute Destillation im luftverdünnten Raum ist nicht ratsam, da hierbei immer wieder etwas Antimontrichlorid entsteht, das nur durch nochmalige Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann. Aus einer Lösung des Chlorstibins in Äther oder Petroläther scheidet es sich zuerst immer ölig aus.

[1]) Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1904 ausgeführt: A. Günther, Beiträge zur Kenntnis aromatischer Antimonverbindungen. Inaug. Diss., Rostock 1904.

Die Analysen führten mit Sicherheit zu der Formel $(C_6H_5)_2SbCl$.

0.1300 g Sbst.: 0.2218 g CO_2, 0.0425 g H_2O. — 0.1984 g Sbst.: 0.0948 g AgCl. — 0.2160 g Sbst.: 0.1051 g Sb_2O_4.

$C_{12}H_{10}SbCl$. Ber. C 46.53, H 3.24, Cl 11.47, Sb 38.77.
Gef. » 46.55, » 3.63, » 11.82, » 38.39.

Die Verbindung wurde wiederholt dargestellt und immer von gleicher Zusammensetzung erhalten. 25 g Triphenylstibin gaben etwa 3 g des reinen Chlorstibins.

Das Diphenyl-chlor-stibin bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 68° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen im offenen Reagensrohr unter Feuererscheinung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Petroläther. Von Wasser wird es nicht verändert; beim Erhitzen schmilzt es unter demselben zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. In der Kälte besitzt das Chlorstibin einen schwachen Geruch, der beim Erhitzen sehr heftig und stechend wird. Auf die Haut gebracht, bewirkt die Verbindung einen schmerzhaften Ausschlag.

Diphenyl-stibinoxyd, $[(C_6H_5)_2Sb]_2O$. Das Oxyd wird ganz ähnlich wie das Phenylarsenoxyd durch Digerieren des Chlorids mit wäßrigem Natriumcarbonat erhalten und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1460 g Sbst.: 0.2732 g CO_2, 0.0520 g H_2O. — 0.3464 g Sbst.: 0.1850 g Sb_2O_4.

$C_{24}H_{20}Sb_2O$. Ber. C 51.06, H 3.54, Sb 42.58.
Gef. » 51.03, » 3.96, » 42.18.

Das Diphenyl-stibinoxyd bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 78°. Am schönsten erhält man das Oxyd krystallisiert, wenn man es in heißem Alkohol löst und den größten Teil desselben auf dem Wasserbade verdunstet. Es scheidet sich dann als dickes, klares Öl aus, das nach dem Erkalten in schönen Nadeln erstarrt. Der Geruch desselben ist in der Kälte nur schwach, beim Erhitzen wie der des Chlorids sehr stark und unangenehm.

Diphenyl-stibinsulfid, $[(C_6H_5)_2Sb]_2S$. Die Verbindung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Oxyds dargestellt und scheidet sich, wenn die Lösung konzentriert war, nach einiger Zeit in Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man es in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 69°.

0.2584 g Sbst.: 0.1054 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{20}Sb_2S$. Ber. S 5.52. Gef. S 5.60.

Diphenyl-stibintrichlorid, $(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$. Dieser Körper ist schon früher von Michaelis und Reese[1]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des Triphenylstibins erhalten worden. Er bildet sich aus dem Diphenyl-stibinchlorid leicht, indem man zu diesem einen Strom trocknen Chlors hinzutreten läßt, wobei unter starker Wärmeentwicklung eine hellgelbe Flüssigkeit entsteht, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen mit heißer, verdünnter Salzsäure geht dieselbe in Lösung, und beim Erkalten erhält man lange, glänzende Nadeln von obiger Zusammensetzung.

0.1555 g Sbst.: 0.1674 g AgCl.

$C_{12}H_{10}SbCl_3 + H_2O$. Ber. Cl 26.72. Gef. Cl 26.63.

Der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger als früher zu 176° (statt 180°) gefunden.

Diphenyl-stibinsäure, $(C_6H_5)_2SbO.OH$. Auch diese Verbindung wurde schon früher von Michaelis und Reese, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten. Man stellt sie am besten durch Auflösen des Diphenyl-stibintrichlorids in heißer, verdünnter Natronlauge und Fällen dieser Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure dar. Eventuell wird diese Operation mit dem Niederschlag noch einmal wiederholt, die abgeschiedene Säure mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

0.1236 g Sbst.: 0.2116 g CO_2, 0.0428 g H_2O.

$C_{12}H_{11}SbO_2$. Ber. C 46.90, H 3.58.
Gef. » 46.69, » 3.85.

Die Diphenyl-stibinsäure ist ein weißes Pulver von den früher angegebenen Eigenschaften.

Vergleicht man die Diphenylarsin- und Diphenylstibinverbindungen mit einander, so ergibt sich, daß die Ausgangskörper in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind, indem das Chlorarsin flüssig, das Chlorstibin fest ist, daß diese aber sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Die Oxyde und Sulfide haben auch ganz entsprechende Schmelzpunkte:

Diphenylarsinoxyd Schmp. 91°, Diphenylstibinoxyd Schmp. 78°,
Diphenylarsinsulfid » 67°, Diphenylstibinsulfid » 69°.

Das Diphenyl-arsintrichlorid verhält sich dagegen ganz anders als das Diphenyl-stibinchlorid, indem es von Wasser oder verdünnter Salzsäure leicht in Diphenyl-arsinsäure übergeht, während das Stibinchlorid mit 1 Mol. Wasser auskrystallisiert. Es entspricht dieses Verhalten

[1]) A. 233, 57.

ganz dem des Antimonpentachlorids, daß sich mit 1 und mit 4 Mol. Wasser zu verbinden vermag[1]). Auch die Diphenyl-arsinsäure und Diphenyl-stibinsäure unterscheiden sich sehr wesentlich, da erstere aus Alkohol leicht krystallisiert und wohlcharakterisierte Salze bildet, während die Stibinsäure ein in Alkohol und Äther unlösliches Pulver darstellt und nur schwach saure Eigenschaften hat.

298. P. Alexander: Über Bestandteile von Parthenium argentatum Gray, der Stammpflanze des Guayule-Kautschuks.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge in Spandau.]

(Eingegangen am 15. Juli 1911.)

Parthenium argentatum Gray, ein zur Pflanzenfamilie der Kompositen gehöriger, botanisch der deutschen Kamille sehr nahe stehender Zwergbaum Mexikos, hat ungefähr seit dem Jahre 1900 als Kautschuk liefernde Pflanze praktische und nicht minder theoretische Bedeutung gewonnen. Es ist seit langem bekannt, daß Kompositen, z. B. Leontodon taraxacum, der als Unkraut so weit verbreitete Löwenzahn, Kautschuk liefernden Milchsaft enthalten, und in einem Deutschen Reichspatent aus dem Jahre 1885 wird sogar schon die Gewinnung von Kautschuk aus Sonchus oleraceus, einer sehr häufig vorkommenden Distel, beschrieben. Diese Tatsache ist nur wenig bekannt, und schon daraus ergibt sich, daß sie praktische Bedeutung nicht hat gewinnen können. Es war deshalb überraschend, als tatsächlich in der Familie der Kompositen eine Pflanze gefunden wurde, die Kautschuk in technisch ausnutzbarer Menge enthält. Der Kautschukgehalt von Parthenium argentatum ist sogar so groß, daß diese Pflanze als die kautschukreichste aller bekannten Kautschukpflanzen angesehen werden muß. Der Gehalt von Parthenium argentatum an reiner Kautschuksubstanz beträgt, auf getrocknetes Pflanzenmaterial bezogen, 8—10 %, während der Kautschukgehalt von Hevea brasiliensis, der Stammpflanze des Parakautschuks, nur wenige Promille der Gesamtmasse betragen kann. In einer Abhandlung über die Gewinnung von Kautschuk aus getrockneten Kautschukpflanzen[2]) habe ich diese Tatsache rechnerisch nachzuweisen versucht und möchte hier nur auf diese früheren Ausführungen verweisen. Die Ursache für den rela-

[1]) Anschütz und Evans, B. **19**, 1994 [1886].

[2]) Der Tropenpflanzer **12**, 57; Gummi-Ztg. **22**, 604.

tiven Kautschukreichtum von Parthenium argentatum ist darin zu suchen, daß, wie bei allen kautschukführenden Pflanzen, auch bei Parthenium argentatum die milchsaftführenden Zellen sich ausschließlich im Rindengewebe befinden. Bei einem Zwergbaume aber, wie ihn Parthenium argentatum darstellt, ist das Verhältnis des Rindengewebes zur Gesamtmasse der Pflanze ein bedeutend günstigeres, als bei den anderen Kautschukpflanzen und im besonderen bei den Riesenbäumen, aus denen in den Urwäldern Brasiliens der Parakautschuk gewonnen wird.

Parthenium argentatum bietet aber nicht nur als einzige Komposite, welche Kautschuk in technisch ausnutzbarer Menge liefert, theoretisches Interesse. Sie nimmt vielmehr auch deshalb eine Sonderstellung unter den Kautschukpflanzen ein, weil sie im Rindengewebe, neben Kautschuk, auch ätherisches Öl enthält. Da der Kautschuk-Kohlenwasserstoff bei der trockenen Destillation in Verbindungen übergeht, die auch in ätherischen Ölen enthalten sind, oder aus solchen gewonnen werden können, erschien es möglich, daß eine Untersuchung des ätherischen Öles von Parthenium argentatum zu Ergebnissen führen würde, aus denen auf genetische Beziehungen zwischen dem im Rindengewebe enthaltenen ätherischen Öle und dem Kautschuk-Kohlenwasserstoff geschlossen werden könnte. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich schon vor mehreren Jahren eine Untersuchung des ätherischen Öles und anderer Inhaltstoffe von Parthenium argentatum vorgenommen, über deren Ergebnisse ich hier kurz berichten möchte.

Meine, zum Teil in Gemeinschaft mit Hrn. Kai Bing, ausgeführten Untersuchungen erstreckten sich vorwiegend nach drei Richtungen und betrafen: 1. den unter dem Namen Guayule-Kautschuk im Handel befindlichen technischen Kautschuk, 2. die durch Aceton aus Parthenium argentatum extrahierbaren Substanzen und 3. das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial gewonnene ätherische Öl.

I. Guayule-Kautschuk.

Ich hatte Gelegenheit, Anteile der ersten Proben Guayule-Kautschuk zu untersuchen, die in Deutschland eingeführt worden sind, und habe über diese Untersuchungen schon im Jahre 1904 [1]) berichtet. Später standen mir reichliche Mengen von selbst dargestelltem Kautschukmaterial zur Verfügung. In dem meiner Leitung unterstehenden Betriebe wurden in den Jahren 1905—1907 1300 Tonnen Guayuleholz

[1]) Gummi-Ztg. **18**, 867.

auf Kautschuk verarbeitet. Das mittlere Gewicht einer einzelnen Guayule-Pflanze beträgt im getrockneten Zustande ca. 250 g, so daß 1300 Tonnen aus mehr als 5 Millionen Einzelexemplaren der Pflanze bestehen. Das größte Exemplar, das unter diesen 5 Millionen Einzelexemplaren gefunden wurde, besaß mit den Zweigen eine Gesamthöhe von ca. 80 cm und hatte einen ca. 30 cm hohen Stamm, dessen Umfang an der dicksten Stelle 28 cm betrug. Sein Gesamtgewicht betrug ca. 2 kg. Es liegt auf der Hand, daß bei Pflanzen von solchen Größenverhältnissen die üblichen Anzapfungsmethoden für die Gewinnung des Kautschuks nicht anwendbar sind; denn selbst wenn, was in Mexiko, dem Heimatlande der Guayule-Pflanze, keineswegs der Fall ist, menschliche Arbeitskraft so gut wie gar nichts kosten würde, wäre es nicht möglich, durch Anzapfung aus solchen Zwergbäumen Kautschuk in erheblichen Mengen zu gewinnen. Aus der Guayule-Pflanze wird der Kautschuk deshalb in der Weise dargestellt, daß die ganze Pflanze meist mit der Wurzel ausgerissen, dann getrocknet und fein vermahlen und entweder einer mechanischen Behandlung unterworfen oder mit mäßig konzentrierten Alkalilaugen gekocht wird. In beiden Fällen tritt der schon während des Trocknens der Pflanze koagulierte Kautschuk aus den mechanisch oder chemisch zersetzten Pflanzenzellen aus und vereinigt sich zu größeren Kautschukmassen, die noch naß in Säcke verpackt werden und so den marktfähigen Kautschuk bilden.

In der Technik wurde dem Guayule-Kautschuk anfangs großes Mißtrauen entgegengebracht, und es wurde wiederholt der Vermutung Ausdruck gegeben, daß der Guayule-Kautschuk keine eigentliche Kautschuk-Substanz enthalte. Ich wies aber schon im Jahre 1904 nach, daß der damals im Handel befindliche Guayule-Kautschuk, auf wasserfreie Substanz bezogen, ca. 75 % eines Kohlenwasserstoffes $(C_5H_8)_n$ enthielt, der in jeder Beziehung dem Kautschuk-Kohlenwasserstoff anderer Rohkautschuksorten glich [1]). Im Verlaufe meiner späteren Untersuchungen habe ich sorgfältig gereinigten Guayule-Kautschuk wiederholt analysiert und der Formel $C_{10}H_{16}$ vollkommen entsprechende Werte erhalten.

0.1878 g Sbst.: 0.6021 g CO_2, 0.2137 g H_2O. — 0.2119 g Sbst.: 0.6850 g CO_2, 0.2340 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$.	Ber. C 88.28,		H 11.72.
	Gef. » 87.43, 88.15,		» 12.64, 12.27.

Im Laufe der seit meiner früheren Veröffentlichung vergangenen Jahre hat der Guayule-Kautschuk größere technische Bedeutung ge-

[1]) Gummi-Ztg. **18**, 867.

wonnen, und es zweifelt jetzt niemand mehr daran, daß man es im Guayule-Kautschuk mit einer Rohkautschuksorte zu tun hat, die sich vom Parakautschuk, der typischen Rohkautschuksorte, nicht stärker unterscheidet als andere Rohkautschuksorten mittlerer Qualität.

II. In Aceton lösliche Bestandteile von Parthenium argentatum.

Der Guayule-Kautschuk, wie er jetzt in den Handel kommt, enthält, auf trockne Substanz berechnet, 20—25 % in Aceton lösliche Anteile. Da man an der Handelsware nicht ohne weiteres erkennen kann, ob sie auf mechanischem Wege oder nach dem Alkaliverfahren gewonnen ist, bei dem Alkaliverfahren aber eine teilweise Verseifung der Harzsubstanzen eintritt, kann die Beschaffenheit dieser Harzsubstanzen nur dann einwandfrei ermittelt werden, wenn man die aus dem Guayule-Holz direkt durch Aceton extrahierbaren Anteile untersucht. Ich erhielt durch erschöpfende Extraktion größerer Mengen des Pflanzenmaterials ein dunkelgrün gefärbtes Extrakt von Honigkonsistenz, aus dem sich beim Stehen farblose, krystallinische Substanzen abschieden. Die Gesamtmenge des Extraktes betrug ca. 6.5 % des Ausgangsmaterials. Dieses Extrakt wurde unter Zuhilfenahme von gereinigtem Sand zu Kugeln geformt und dann nach einander mit Petroläther, Äther und zuletzt mit 90-prozentigem Alkohol extrahiert. 54 % des Gesamtextraktes wurden vom Petroläther, 31 % vom Äther aufgenommen und die zurückbleibenden 15 % waren vollkommen im Alkohol löslich. Alle diese Extrakte enthalten reichliche Mengen Chlorophyll und sind dunkelgrün gefärbt. Das Petrolätherextrakt ist sehr weich und schmierig, während das Äther- und besonders das Alkoholextrakt bedeutend fester sind. Es wurde nun versucht, diese Extrakte in verseifbare und unverseifbare Anteile zu scheiden. Dabei zeigte sich, daß bei weitem der größte Teil der Extrakte aus verseifbaren Stoffen besteht. Beim Petrolätherextrakt betrug der Gehalt an unverseifbaren Stoffen 12.1 %, beim Ätherextrakt 7.0 % und beim Alkoholextrakt 2 % der Extraktmenge. Die Versuche, aus den sauren Anteilen der Extrakte analysenreine Verbindungen zu gewinnen, sind noch nicht abgeschlossen. Ich erhielt bisher analysenrein eine aus Wasser umkrystallisierbare Säure vom Schmp. 119°, die wie andere aus den Extrakten isolierte saure Substanzen sich sehr leicht verändert. Obgleich ziemlich viel dieser Säure im Extrakt enthalten ist, gelang es doch bisher nicht, größere Mengen in genügend reinem Zustande zu fassen. Bestimmte Beobachtungen, auf die ich noch nicht näher eingehen kann, sprechen aber dafür, daß die Säure, Schmp. 119°, eine zur Zimtsäure-Reihe gehörende Verbin-

dung ist[1]). Für die Gegenwart einer zur Zimtsäurereihe gehörigen Verbindung im unveränderten Guayule-Harz spricht auch der Umstand, daß aus dem Acetonextrakt von nach dem Alkaliverfahren dargestellten Guayule-Kautschuk nicht unbeträchtliche Mengen einer in Nädelchen krystallisierenden Säure isoliert werden konnten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 79° schmolz und bei der Elementaranalyse auf die Formel $C_8H_8O_2$ wenn auch nicht sehr gut stimmende Zahlen gab.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.
Gef. » 69.47, 69.74, » 6.80, 6.75.

Ich nehme an, daß sich diese Säure noch als Phenylessigsäure wird identifizieren lassen. Destilliert man das aus dem Holze erhaltene Acetonextrakt mit Wasserdampf, so gehen zunächst leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe über, die aus dem ätherischen Öle (siehe unten) stammen. Nach längerer Behandlung mit Wasserdampf scheiden sich aber im Kühler schöne farblose Nadeln ab. Diese Nadeln besitzen einen angenehmen, aromatischen, an Campher erinnernden Geruch. Sie schmelzen bei 127—128° und zeigten sich nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus Petroläther als der Formel $C_{15}H_{24}O$ entsprechend zusammengesetzt.

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.08, H 10.91.
Gef. » 80.49, 80.30, 80.92, » 11.08, 11.51, 11.19.

Die Verbindung ist wahrscheinlich ein Sesquiterpenalkohol. Beim Stehen geht sie in ölige Stoffe über.

III. Ätherisches Öl.

Am eingehendsten habe ich aus den schon am Anfang meiner Ausführungen erörterten Gründen das aus Parthenium argentatum durch Destillation mit Wasserdampf darstellbare ätherische Öl untersucht. Ich verwandte für die ersten Destillationsversuche ca. 2—3 kg Holz pro Operation und erhielt dabei Ausbeuten von ca. 4‰. Bei der Verwendung rationeller Gewinnungsmethoden könnten zweifellos größere Mengen erhalten werden. Jedenfalls enthält die Guayule-Pflanze mindestens 0.5 % ätherisches Öl. Ich selbst erhielt bei Versuchen in größerem Maßstab, bei denen je 500 kg Holz auf

[1]) Hr. Dr. Rich. Weil (Continental Caoutchouc & Guttapercha Comp., Hannover) teilte mir privatim mit, daß es ihm gelungen sei, in den Verseifungsprodukten des Guayule-Harzes die Gegenwart von Zimtsäure mit Sicherheit nachzuweisen. Die von Hrn. Dr. Weil isolierte Säure schmolz bei 133—134° und gab bei der Elementaranalyse 73.29 % C und 5.96 % H während sich für $C_9H_8O_2$ 72.97 % C und 5.41 % H berechnen.

einmal verarbeitet wurden, wesentlich geringere Ausbeuten, weil mir für solche Versuche nicht die geeignete Apparatur zur Verfügung stand. Im ganzen wurden 3000 kg Guayule-Holz der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und dabei ca. 4 kg ätherisches Öl, d. h. also eine Ausbeute von ca. 1 ½ ‰ erhalten. Das ätherische Guayuleöl stellt eine grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit von eigenartigem, an Pfeffer erinnerndem Geruch dar. Es hat bei 15° das spez. Gewicht 0.8861 und ist schwach optisch-aktiv und zwar linksdrehend. Bei der Elementaranalyse zeigte sich, daß das Öl ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen besteht; denn es wurden fast genau 87 % Kohlenstoff und 13 % Wasserstoff gefunden. Das Öl wurde dann der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 17 mm Druck gingen 30 % des Öls zwischen 50° und 60°, 20.3 % zwischen 60° und 80° und 24.8 % zwischen 120° und 160° über. Als verharzter Rückstand hinterblieben 5.5 %. Bei erneuter Fraktionierung der zwischen 50° und 60° übergegangenen Anteile bei 17 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 57° und 58° über. Diese Fraktion siedet bei 760 mm Druck bei 155—157°. Sie stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach terpentinartigem Geruch dar. Das spez. Gewicht bei 16° ist 0.8602. Sie ist schwach linksdrehend (α_D^{16} = — 3° 22′ im 100-mm-Rohr). Der Brechungsindex [n_D^{16}] ist 1.478. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel $C_{10}H_{16}$ stimmende Zahlen erhalten.

0.1831 g Sbst.: 0.5847 g CO_2, 0.2036 g H_2O. — 0.1667 g Sbst.: 0.5331 g CO_2, 0.1926 g H_2O. — 0.1858 g Sbst.: 0.5996 g CO_2, 0.2119 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.
Gef. » 87.09, 87.22, 88.01, » 12.35, 12.83, 12.66.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs legten die Vermutung nahe, daß die Verbindung Pinen sei. Diese Vermutung wurde bestätigt durch Darstellung von Pinen-nitrosochlorid (Schmp. 100—102° unter Zersetzung), Pinen-nitrolbenzylamin (Schmp. 122°) und Pinen-nitrolpiperylamin (Schmp. 128°), die sich mit den gleichen, aus Terpentinöl dargestellten Verbindungen als identisch erwiesen.

Die bei 17 mm Druck zwischen 130° und 140° übergehenden Anteile stellen eine tief gelb gefärbte, viscose Flüssigkeit dar, die einen intensiven, an Pfeffer erinnernden Geruch besitzt. Diese Fraktion ist der Träger des charakteristischen Geruches des Guayuleöls. Ihr spezifisches Gewicht bei 15° ist 0.9349. Sie ist bedeutend stärker optisch-aktiv als die Pinenfraktion. [α_D^{16}] im 100-mm-Rohr = — 21° 24′, n_D^{16} = 1.496. Die Verbrennung der Substanz wurde im

geschlossenen Rohr vorgenommen und ergab auf die Formel $(C_5H_8)_n$ gut stimmende Werte.

0.1435 g Sbst.: 0.4638 g CO_2, 0.1625 g H_2O.

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.15, » 12.58.

Ich nehme an, daß diese Verbindung ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, ist. Versuche, es mit einem der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren, verliefen negativ.

Die Versuche, die zu den soeben beschriebenen Ergebnissen führten, wurden im Jahre 1907 ausgeführt. Bei der Darstellung des ätherischen Öles war damals Pflanzenmaterial benutzt worden, das direkt von Mexiko verschifft und wahrscheinlich erst kurz vor der Verschiffung gesammelt und getrocknet worden war. Zwei Jahre später versuchte ich, aus neu beschafftem Pflanzenmaterial weitere Mengen von ätherischem Öl darzustellen. Die näheren Umstände berechtigen mich zu der Annahme, daß es sich bei diesem neu beschafften Guayuleholz um Pflanzenmaterial gehandelt hat, das längere Zeit, wahrscheinlich mehrere Jahre zuvor, nach Europa verschifft worden war und seitdem gelagert hatte. Auch in dem meiner Leitung unterstehenden Betrieb blieb das Holz noch mehrere Wochen lang in zerkleinertem Zustande liegen, bevor es der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Bei der Untersuchung des neu gewonnenen Öles zeigte sich nun, daß das mehrjährige Lagern des Holzes weitgehende Veränderungen des ätherischen Öles veranlaßt hatte. Geruch und Aussehen waren im wesentlichen dieselben wie bei dem zwei Jahre früher dargestellten Öl. Dagegen machte sich schon bei der Elementaranalyse des Rohöls ein beträchtlicher Unterschied insofern geltend, als sich das später gewonnene Öl als stark sauerstoffhaltig erwies. Dementsprechend nahm auch die Fraktionierung einen anderen Verlauf. Die Pinenfraktion konnte in der gleichen Art und Menge gewonnen werden wie bei den früheren Versuchen. Dagegen gelang es nicht, bei 25 mm Druck größere Mengen einer oberhalb 100° übergehenden Fraktion zu erhalten. Bei der Fraktionierung des früher dargestellten Öles war nach dem Abdestillieren der Pinenfraktion die Temperatur rasch bis auf den Siedepunkt der Sesquiterpenfraktion gestiegen und innerhalb 10° konstant geblieben, bis ca. 20% des Rohöles übergegangen waren. Bei der Fraktionierung des später dargestellten Öles dagegen stieg, nach dem Abdestillieren der Pinenfraktion, die Temperatur ohne Unterbrechung bis zum Zersetzungspunkt des Destillationsrückstandes, und es gingen während dieser Zeit nur sehr geringe Mengen Destillat über. Der auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierende Rückstand hatte

bei dem zuerst untersuchten Öl nur 5.5% vom Gewicht des zur Destillation verwendeten Rohöles betragen, während bei der Destillation des später dargestellten Öles fast 50% zurückblieben, die auch bei 25 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar waren. Dieser Rückstand erwies sich, worauf schon die Analyse des Rohöles hindeutet, als stark sauerstoffhaltig. Daraus ergibt sich, daß er nicht aus hoch polymerisierten Kohlenwasserstoffen besteht, sondern daß es sich um Anteile des ätherischen Öles handelt, die durch Sauerstoffaufnahme verharzt sind.

Hr. Dr. J. Helle in Brünn machte mich darauf aufmerksam, daß der Geruch des Öles auf die Anwesenheit von Styrol hindeute. Styrol, ein bei 145.5—146° unter 760 mm Druck siedender Kohlenwasserstoff, entsteht aus Zimtsäure und Zimtsäurederivaten bei der Behandlung mit Wasserdampf. Seine Anwesenheit in dem ätherischen Öle aus Parthenium argentatum würde deshalb mit der Tatsache gut im Einklang stehen, daß in den acetonlöslichen Anteilen des Guayule-Holzes Verbindungen aufgefunden wurden, die wahrscheinlich als Zimtsäurederivate anzusprechen sind. Wenn nun im ätherischen Öle von Parthenium argentatum Styrol enthalten wäre, müßte es sich in den Vorläufen der Pinenfraktion vorfinden. Ich habe durch wiederholte Destillation dieser Vorläufe einen innerhalb enger Grenzen beim Siedepunkt des Styrols übergehenden Anteil zu fassen versucht. Die Menge dieses Anteils ist sehr gering, und es gelang nicht, ihn als Styrol zu identifizieren. Er zeigte vielmehr alle Eigenschaften des Pinens. Wenn überhaupt, können sich nur sehr geringe Mengen Styrol im ätherischen Öle von Parthenium argentatum vorfinden.

Für die Aufklärung der Frage, ob Beziehungen genetischer Art zwischen dem in der Rinde von Parthenium argentatum enthaltenen ätherischen Öle und der gleichzeitig vorhandenen Kautschuksubstanz bestehen, bieten die vorliegenden Untersuchungen keine Anhaltspunkte. Der charakteristische Bestandteil des Guayule-Kautschuks ist typische Kautschuksubstanz mit allen ihren Eigenschaften, während das ätherische Öl eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem ätherischen Öle zeigt, das aus der der Guayulepflanze botanisch sehr nahe stehenden deutschen Kamille gewonnen wird. Für die Kautschuktechnik hat das Vorhandensein von ätherischem Öle in Parthenium argentatum insofern eine nicht unwesentliche Bedeutung, als die Anwesenheit von Anteilen des ätherischen Öles die Qualität des technischen Guayule-Kautschuks beeinträchtigt. Der eigentümlich gewürzartige Geruch haftet sehr intensiv den aus Guayule-Kautschuk dargestellten Kautschukprodukten an und wird deshalb als unangenehme Eigenschaft empfunden. Diese Tatsache ist von untergeordneter Bedeutung. Weit

wichtiger ist der Umstand, daß besonders die niedrig siedenden Anteile des ätherischen Öles, wenn sie sich in größerer Menge im Kautschuk vorfinden, Schwierigkeiten bei der Vulkanisation hervorrufen. Diese bei der Vulkanisation des Guayule-Kautschuks auftretenden Schwierigkeiten waren es, welche der Einführung des Guayule-Kautschuks in die Technik die größten Hindernisse bereitet haben. Diese Hindernisse, deren Ursachen bisher nicht klar erkannt worden sind, wurden überwunden, als im Alkaliverfahren eine Darstellungsmethode aufgefunden worden war, bei der das Pflanzenmaterial längere Zeit mit Wasser bezw. wäßrigen Lösungen erhitzt wird.

Bei diesem Erhitzen mit Wasser werden die mit Wasserdampf leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Guayule-Kautschuk entfernt und können bei der Vulkanisation nicht mehr störend wirken. Zurzeit werden für die Herstellung von Guayule-Kautschuk noch alte Bestände der wild wachsenden Pflanze benutzt. In absehbarer Zeit wird man aber auf verhältnismäßig junges, aus Samen gezogenes Pflanzenmaterial angewiesen sein. Man wird dann noch mehr als jetzt darauf bedacht sein müssen, vor oder während der Abscheidung des Kautschuks das ätherische Öl zu entfernen; denn es ist mit Sicherheit vorauszusetzen, daß bei jungem Pflanzenmaterial das Verhältnis der vorhandenen Menge Kautschuk zur vorhandenen Menge ätherischen Öles ein bedeutend ungünstigeres ist, als bei älteren Pflanzen.

---

299. Bruno Emmert und Wilhelm Eller: Über metallorganische Esterverbindungen: I. Über Jod-zinn-esterverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

Die Untersuchung metallorganischer Verbindungen ist, abgesehen von denjenigen des Quecksilbers, fast ausschließlich bei Alkyl- und Arylverbindungen stehen geblieben. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, andere Gruppen, speziell Esterreste, an Metallatome zu binden. Derartige Körper schienen interessant einmal in Hinblick auf eventuell künftig auszuführende Synthesen, nach Art der Grignardschen, dann aber auch durch ihr chemisches Verhalten, das in wesentlichen Punkten von allen anderen Organometallverbindungen abweicht.

Leicht zugänglich sind nach unserer Erfahrung die Esterverbindungen des Zinns. So vereinigen sich z. B. bei längerem Erwärmen

Zinn und Jodessigester zu der gut charakterisierten Verbindung $J_2Sn(CH_2.COOC_2H_5)_2$ Dijod-zinn-diessigester. Zur Einleitung der Reaktion ist die Anwesenheit geringer Jodmengen erforderlich. Worauf diese Wirkung des Jods beruht, konnte nicht festgestellt werden; jedenfalls vermag Zinntetrajodid, ein ständiges Nebenprodukt der Reaktion, die Vereinigung von Zinn und Jodessigester nicht auszulösen.

Während die so erhaltene Verbindung ihrer Struktur nach durchaus den Dialkylzinnjodiden entspricht, unterscheidet sie sich von dieser Körperklasse in wesentlichen Reaktionen. Ein wichtiges Charakteristikum der genannten Metallalkyle ist die Bildung eines Oxydes R_2SnO bei der Einwirkung von Alkalien. Aus diesem Oxyd konnten von Frankland[1]) und von Cahours[2]) durch Umsetzung mit Säuren Salze in großer Zahl erhalten werden. Im Gegensatz hierzu wird die Esterverbindung durch Kalilauge, Ammoniak, feuchtes Silberoxyd, ja schon durch Wasser vollständig zersetzt, und zwar nach dem Schema:

$$J_2Sn(CH_2.COOC_2H_5)_2 + 2H_2O = 2CH_3.COOC_2H_5 + SnO_2 + 2HJ.$$

Ein Oxyd der Esterverbindung ließ sich auf keine Weise erhalten. Damit war auch die analoge Darstellungsmethode zugehöriger Salze unmöglich. Als einziger Weg zur Ersetzung des Jods durch Nitrat- und Sulfatgruppen erschien deshalb die Einwirkung der entsprechenden Silbersalze auf das Dijodid des Metallesters in absolut-alkoholischer Lösung. Jedoch konnten hierbei nicht die erwarteten Salze isoliert werden, sondern Gemische, welche die gesuchten Substanzen wohl enthielten, infolge ihrer großen Zersetzlichkeit aber nicht in die einzelnen Komponenten zu trennen waren.

Durch Einwirkung Grignardscher Jodmagnesiumalkyle auf Jodzinnessigester hofften wir das Jod des Esters durch Alkyle ersetzen zu können[3]). Überraschenderweise wurden aber stets alle vier Gruppen am Zinnatom durch den neu eingeführten Alkylrest ersetzt. Aus Jodzinnessigester und Phenylmagnesiumbromid entstand z. B. in einer Ausbeute von über 70% Zinn-tetraphenyl, vermutlich nach der Gleichung:

$$J_2Sn(CH_2.COOC_2H_5)_2 + 4BrMgC_6H_5$$
$$= Sn(C_6H_5)_4 + 2MgBrJ + 2BrMg(CH_2.COOC_2H_5).$$

Desgleichen ergab die Einwirkung von Jodmagnesiumäthyl stets als beinahe ausschließliches Reaktionsprodukt Zinn-tetraäthyl; und zwar wurden diese Resultate auch erzielt bei Anwendung tiefer Temperaturen (—15°) und mannigfaltiger Variation der Mengenverhält-

[1]) A. 85, 329. [2]) A. 114, 354.

[3]) Vergl. Pfeiffer und Schnurmann, B. 37, 319 [1904].

nisse. Auffallend erscheint, daß bei dieser Alkylierung nicht auch andere Produkte, wie Zinnalkyljodide, in irgend erheblicher Menge auftraten.

In gleicher Weise wie Jodessigester wirkt *o*-Jodbenzoesäureäthylester auf Zinn ein unter Bildung von Dijod-zinn-di-*o*-benzoesäureäthylester, $J_2Sn(C_6H_4.COOC_2H_5)_2$. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denjenigen der Essigesterverbindung ähnlich. Durch Wasser wird sie in derselben Weise zersetzt.

Experimentelles.

Dijod-zinn-diessigester.

100 g Jodessigester, 28 g Stanniol und ein Körnchen Jod wurden unter Feuchtigkeitsabschluß 6—10 Stunden auf 60—70° erwärmt. Hierbei verwandelte sich der Kolbeninhalt in einen gelben Kuchen gut ausgebildeter Krystallnadeln. Es wurde mit nicht zu wenig siedendem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und von wenig unverändertem Zinn abfiltriert. Beim Vermischen mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers fällt der Jodzinnessigester in hellgelben Krystallen aus. Nach dem Absaugen wird die Substanz mit absolutem Äther durchgeschüttelt und wieder abgenutscht. Um die letzten Spuren adhärierenden Jodessigesters zu entfernen, muß man die Substanz noch zwei- bis dreimal in der beschriebenen Weise behandeln. Alle Operationen sind unter möglichstem Abschluß der Luftfeuchtigkeit auszuführen. Ausbeute bis zu 84 % der theoretisch möglichen Menge.

Der so erhaltene Jodzinnessigester bildet farb- und geruchlose Nadeln vom Schmp. 101.5° (korr.). Er löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Toluol, ziemlich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Ligroin, sehr schwer in Äther.

0.3912 g Sbst.: 0.2533 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.2325 g Sbst.: 0.1483 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.5039 g Sbst.: 0.1374 g SnO_2.

$C_8H_{14}O_4J_2Sn$.	Ber.	C 17.55,	H 2.58,	Sn 21.76.
	Gef.	» 17.66, 17.40,	» 2.53, 2.63,	» 21.49.

Eine vollständige Zerlegung des Jodzinnessigesters in Essigester, Metazinnsäure und Jodwasserstoff wurde mittels Baryt folgendermaßen ausgeführt: Der wäßrigen Aufschlämmung der Zinnverbindung (20 g) wurde etwas mehr als die zur Bindung der Jodwasserstoffsäure nötige Menge Baryt (11.8 g) zugesetzt, der dabei frei werdende Essigester wurde abdestilliert, durch Ausäthern im Destillat isoliert und durch den Siedepunkt identifiziert. Die Metazinnsäure konnte in dem Destillationsrückstande bestimmt werden. Da der Baryt einen Teil des Essigesters verseift hatte, wurde hier auch Essigsäure nachgewiesen.

Die Ausbeuten an Essigester, Essigsäure und Metazinnsäure waren derart, daß auf eine quantitative Zersetzung im Sinne der früher angeführten Gleichung mit Sicherheit geschlossen werden konnte.

Umsetzung des Dijod-zinn-essigesters mit Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumbromid.

Von den zahlreichen, in dieser Richtung ausgeführten Versuchen seien nur zwei näher beschrieben. Eine Grignardsche Lösung von 4 Mol $BrMgC_6H_5$ in Äther wurde nach vorherigem Abkühlen auf — 15° auf 1 Mol Jodzinnessigester gegossen, wobei ein Ansteigen der Temperatur vermieden wurde. Nach 1/4 Stunde wurde das stark grün fluorescierende Reaktionsprodukt auf Eis gegeben und mit wenig Salzsäure versetzt. Sodann wurde viel Chloroform zugefügt, die trübe Chloroform-Äther-Schicht abgelassen, der Äther möglichst wegfraktioniert, die jetzt fast klar gewordene Lösung heiß filtriert, mit Chlorcalcium kurz getrocknet und zur Krystallisation eingedampft. Wir erhielten in mehr als 70% Ausbeute Zinntetraphenyl, welches durch Schmelzpunkt und Verbrennung identifiziert wurde.

Die der vorigen analog geleitete Reaktion zwischen Jodzinnessigester und Äthylmagnesiumbromid ergab nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure eine klare Lösung, die ausgeäthert wurde. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl vom Sdp. 176—182°, das nach zweimaligem Rektifizieren den genauen Siedepunkt des Zinntetraäthyls 181° zeigte.

Dijod-zinn-di-*o*-benzoesäureäthylester.

5 g *o*-Jodbenzoesäureäthylester, 1.2 g Stanniol und etwas Jod wurden im Bombenrohr 5 Tage auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelgrüne, zähe Masse gebildet, die beim Behandeln mit absolutem Äther sofort krystallinisch erstarrte. Der Ester bildete schwach graugelb gefärbte, mikroskopische Nadeln, welche sich über 300°, ohne zu schmelzen, zersetzten. Er ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, so daß eine weitere Reinigung unmöglich erschien.

0.2253 g Sbst.: 0.2727 g CO_2, 0.0557 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4J_2Sn$. Ber. C 33.01, H 2.77.
Gef. » 32.20, » 2.70.

300. E. Ebler und M. Fellner: Über die Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen durch »fraktionierte Adsorption«[1]).

(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

Die bisher für die Anreicherung und Reindarstellung von Radiumsalzen und anderen radioaktiven Substanzen benutzten Methoden beruhen fast ausschließlich auf fraktionierter Krystallisation, fraktionierter Fällung und fraktionierter Sublimation.

Für die technische Gewinnung radioaktiver Stoffe in größerem Maßstabe kommen insbesondere die fraktionierte Krystallisation und die fraktionierte Fällung in Betracht.

Beide Verfahren haben schwerwiegende Nachteile. Die fraktionierte Krystallisation läßt sich naturgemäß nur auf schon weitgehend angereicherte Präparate anwenden, und versagt bei den zunächst stets vorhandenen sehr verdünnten Lösungen radioaktiver Stoffe, die wie sie aus den Mineral-Aufschlüssen resultieren, stets eine große Anzahl inaktiver Substanzen im Überschuß enthalten. Aber auch bei der weiteren Reinigung hochaktiver angereicherter Präparate hat die fraktionierte Krystallisation Nachteile, denn in dem Maße, wie die zu verarbeitenden Substanzmengen mit steigender Aktivität kleinere werden, hat man bei den mit solchen kleinen Substanzmengen auszuführenden Operationen immer größere Verluste zu gewärtigen.

Die Methoden der »fraktionierten Fällung« lassen sich andererseits wegen der noch größeren Substanzverluste nur auf die verdünnten Lösungen anwenden, bedingen aber auch hierbei, namentlich wenn öfters wiederholt, wegen der vielen auszuführenden Operationen große Verluste an aktiver Substanz.

So ist es erklärlich, daß selbst bei der Verarbeitung des bestuntersuchten Materiales, des Joachimsthaler Uranpecherzes, auf Radium sowohl nach dem Curie-Bémont-Debierneschen[2]), als auch nach modifizierten Verfahren von L. Haitinger und K. Ulrich[3]) und des Radiumwerkes Neulengbach[4]), die alle ein aus fraktionierten Fällungen

---

[1]) Kurzer Auszug einer demnächst in der »Zeitschrift für anorganische Chemie« erscheinenden ausführlichen Abhandlung. Vergl. auch Deutsche Patentanmeldung Klasse 12 m, E. 16731 v. 6. 3. 1911.

[2]) Curie, Dissertation S. 24. — C. r. **127**, 175, 1215 [1898].

[3]) Mitteilungen der Radium-Kommission d. Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. I. [1908].

[4]) Al. Fischer, Pharm. Post. **44**, 193 [1911].

und fraktionierten Krystallisationen kombiniertes Verfahren darstellen, im besten Falle nur etwa 40 % des im Erze enthaltenen Radiums in reinem Zustande gewonnen werden, während sich die restlichen 60% auf etwa 20 Trennungsfraktionen verzetteln[1]).

In dem ausgesprochen selektiven Adsorptionsvermögen, das bestimmte Kolloide zu bestimmten radioaktiven Substanzen zeigen, fanden wir nun ein Mittel, um ohne viele Operationen und infolgedessen ohne große Substanzverluste radioaktive Substanzen anzureichern. Wenn man ferner als Adsorbenzien solche Kolloide auswählt, die sich vermöge ihrer chemischen Natur leicht verflüchtigen lassen (wie z. B. Kieselsäure als Siliciumfluorid oder Arsentrisulfid als Arsentrichlorid oder Schwefel durch Erhitzen), kann man die adsorbierte radioaktive Substanz, die nach Verflüchtigung des Kolloids im konzentrierten Zustande hinterbleibt, in Lösung bringen und abermals mit Kolloid behandeln usw.

Auch die noch in Lösung gebliebenen, nicht adsorbierten Bestandteile lassen sich beliebig oft mit adsorbierendem Kolloid behandeln, ohne daß die Gefahr besteht, die aktive Substanz durch das Kolloid selbst zu verdünnen, denn dieses läßt sich jederzeit ohne Verluste an aktiver Substanz rückstandslos verflüchtigen. Durch dieses abwechselnde und beliebig oft wiederholbare Adsorbieren vermittels Kolloid und Verflüchtigen dieses läßt sich die Adsorption zu einer »fraktionierten« gestalten.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sich sowohl auf die ganz verdünnten Lösungen, die beliebige inaktive Stoffe im Überschusse enthalten dürfen (Erzaufschlüsse u. a.), als auch auf hochaktive angereicherte Präparate anwenden läßt.

Die Übelstände, die die fraktionierte Krystallisation beim Arbeiten mit kleinsten Mengen hat, kommen hierbei nicht in Betracht, denn man hat bei der »fraktionierten Adsorption« diese kleinsten Substanzmengen bis zur Beendigung des Anreicherungsverfahrens stets in einer sehr wohl zu handhabenden Menge des Kolloids bezw. des Lösungsmittels verteilt.

Wir verwandten zu unseren Versuchen zunächst Kieselsäurehydrat, eine Substanz, die sich billig herstellen und vor allen Dingen als Fluorid sehr leicht rückstandslos verflüchtigen läßt, wobei die radioaktiven Substanzen in einem Zustande hinterbleiben, der zur weiteren Verarbeitung sehr geeignet ist.

[1]) Vergl. Helene Souczek, Mitteilungen der Radium-Kommission d. Kaiserl. Akademie d. Wissenschaften in Wien. V. [1910].

Wir untersuchten zunächst die Adsorption von Radium, Radioblei (Ra D, Ra E und Ra F [Polonium]), Radiumemanation und von Uran X gegen Kieselsäurehydrat[1]) und konnten feststellen, daß die genannten radioaktiven Stoffe außerordentlich stark von Kieselsäurehydrat aus ihren Lösungen (bezw. bei der Radium-Emanation Mischungen mit Gasen) adsorbiert werden.

Für die Anreicherung durch »fraktionierte Adsorption« in kleinen Mengen schon stark aktiver Präparate ist es notwendig, eine Kieselsäure zu verwenden, die bei der Verflüchtigung mit Flußsäure rückstandslos vertreibbar ist. Die auf dem gewöhnlichen Wege, durch Dialyse angesäuerter Natriumsilicatlösungen dargestellte Kieselsäure genügt dieser Anforderung nicht. Wir beschrieben deshalb kürzlich eine Methode[2]) zur Gewinnung vollständig rückstandslos vertreibbarer Kieselsäure, die auf der Hydrolyse verdünnten Siliciumtetrachlorid-Dampfes und nachheriger Dialyse des hydrolysierten Produktes beruht. Wir arbeiteten speziell mit einer Kieselsäure, deren Zusammensetzung ungefähr der Metakieselsäure, H_2SiO_3, entsprach.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man die in Bezug auf ihr Gewicht und Radioaktivität definierten radioaktiven Substanzen mit einer bestimmten Menge Wasser in Lösung brachte und diese in zugeschmolzenen Glasröhren mit einer bestimmten Menge der Kieselsäure bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit schüttelte. Alsdann wurde durch Zentrifugieren oder Filtrieren die Kieselsäure von der Lösung getrennt und die Lösung eingedampft.

Die Kieselsäure wurde in Platinschalen vermittels reiner Flußsäure vertrieben und alle erhaltenen Rückstände in Bezug auf ihre Aktivität geprüft, nachdem sich in jedem einzelnen Falle das radioaktive Gleichgewicht eingestellt hatte.

Bei den Versuchen mit stärkeren Radiumpräparaten wurde sowohl in dem geringfügigen Rückstand, der nach dem Vertreiben der Kieselsäure hinterblieb, als auch in den eingedampften Filtraten von der Kieselsäure das Radium quantitativ bestimmt, und zwar nach der Methode von Eve[3]) durch Messung der γ-Strahlung der im Gleich-

[1]) Wir untersuchten zunächst das Verhalten von Kieselsäure, weil — abgesehen von der leichten Vertreibbarkeit der Kieselsäure — die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kieselsäure, die eines der Hauptprodukte der atmosphärischen Verwitterung eruptiver Gesteine ist, in der Natur eine wesentliche Rolle in der Verteilung radioaktiver Stoffe in Quellensedimenten und Gesteinen (besonders Sedimentgesteinen) spielt.

[2]) E. Ebler und M. Fellner, B. **44**, 1915 [1911].

[3]) Le Radium 3, 225 [1906].

gewicht vorhandenen Menge Radium C und Vergleich unter denselben Bedingungen mit einem Radiumpräparat von bekanntem Radium-Gehalt[1]).

Zu diesem Zweck wurden die zu messenden Substanzen in Bleischachteln[2]) von allseitig 1 cm Dicke in die Ionisierungskammer gebracht.

Zu den Messungen diente ein Wulfsches Quarzfaden-Elektrometer[3]) mit direkt aufgesetzter Ionisierungskammer.

Bei den schwächeren Radiumpräparaten und auch bei den Versuchen mit Radioblei wurde durch jeweilige Messung der Gesamtstrahlung nach eingetretenem Gleichgewicht das Verhältnis der Aktivität im adsorbierten und nicht adsorbierten Teile ermittelt.

Bei den Versuchen mit Uran-[Uran X]-Gemengen wurde zur Bestimmung der [Uran X]-Menge im adsorbierten und nicht adsorbierten Teil das prozentuale Verhältnis der $(\beta + \gamma)$-Strahlung zur Gesamtstrahlung ermittelt. [Uran X]-freies Uran emittiert nur α-Strahlen.

Die Ergebnisse einiger Versuche sind in den folgenden Tabellen I—IV (S. 2336 und 2337) wiedergegeben.

Man ersieht daraus, daß die Adsorption des Radiums, des Radiobleies (RaD, RaE, RaF)[4]) und des Urans X durch kolloidale Kieselsäure, namentlich wenn man die Adsorption fraktioniert gestaltet, ein Anreicherungs- bezw. Isolierungsverfahren für diese radioaktiven Substanzen ist, das abgesehen von den oben erwähnten allgemeinen Vorzügen der »fraktionierten Adsorption« noch den weiteren Vorteil gewährt, daß die Radioaktivitätsintervalle zwischen den einzelnen Frak-

---

[1]) Diese Methode ist hier, wo in den Radiumpräparaten die Abwesenheit von Thoriumprodukten festgestellt worden war, erlaubt. Sonst hätte man, da Thorium D ebenfalls eine durchdringende γ-Strahlung liefert, das Radium durch die im Gleichgewicht vorhandene Menge Emanation bestimmen müssen.

[2]) E. Ebler, B. **43**, 2617 [1910].

[3]) Ph. Ch. **8**, 78, 246, 527 [1907]; **10**, 251 [1909].

[4]) Wir erhielten gelegentlich dieser Untersuchungen Anhaltspunkte dafür, daß durch die Adsorption vermittels Kieselsäure auch das Gleichgewicht zwischen den radioaktiven Bestandteilen des Radiobleies (RaD, RaE, RaF) gestört wird, und zwar in dem Sinne, daß der adsorbierte Anteil etwas reicher an Radium F (Polonium) und der nicht adsorbierte Anteil reicher an Radium D wird, als dem radioaktiven Gleichgewicht entspricht. Die daraus sich ergebende Möglichkeit, durch »fraktionierte Adsorption« Polonium zu isolieren, soll demnächst an Polonium-Wismut-Präparaten aus Pechblende untersucht werden.

Tabelle I.[1])
Barium-Radiumchlorid-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz Gewicht in g	Ausgangs-Substanz Ra (met.) in mg	Gewicht des Kieselsäure-hydrates	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Ra (met.) in mg im nicht adsorbierten Teil	Ra (met.) in mg im adsorbierten Teil	Adsorbiertes Radium in % der Gesamtmenge
0.0264	3.23×10^{-2}	1.1256	24.5	$4^1/_2$ Stdn.	86°	0.0225	0.0004	0	3.30×10^{-2}	100
0.0312	3.77×10^{-2}	4.1432	21.7	$4^1/_2$ Stdn.	86°	0.0218	0.0084	0.34×10^{-2}	3.23×10^{-2}	86

Tabelle II.
Barium-Radiumchlorid-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz Gewicht in g	Ausgangs-Substanz Aktivität in Volt/Stdn.	Gewicht des Kieselsäure-hydrates in g	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Aktivität des nicht adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.	Aktivität des adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.	Verhältnis der Aktivität des adsorbierten zum nicht adsorbierten Teil
0.0540	18 000	1.2976	50.0	24 Stdn.	15°	0.0435	0.0108	1182.9	15 832.0	13.4 : 1
0.0042	4 157.6	1.1192	25.39	$2^1/_2$ Stdn.	80°	0.0118	0.0016	377.0	4 221.3	11.2 : 1
0.0042	6 060.1	0.9976	27.45	5 Stdn.	80°	0.0134	0.0013	118.0	4 191.2	35.5 : 1

[1]) Wenn bei dieser und auch den folgenden Versuchreihen bisweilen die Summen der Gewichte der Eindampfrückstände der Filtrate und der Abrauchrückstände der Kieselsäure nicht mit dem Gewicht der Ausgangssubstanz übereinstimmen, so liegt dies daran, daß kein besonderer Wert darauf gelegt wurde, die Substanzen bis zur Gewichtskonstanz zu erwärmen; es war uns stets wichtiger, lösliche Rückstände zu erhalten. Bisweilen geht etwas Kieselsäure in die wäßrige Lösung; dann übertrifft das Gewicht der Komponenten scheinbar das Gewicht der Ausgangssubstanz.

Tabelle III.

Radioblei und Kieselsäure-Gel.

Ausgangs-Substanz: Gewicht in g	Ausgangs-Substanz: Aktivität in Volt/Stdn.	Gewicht des Kieselsäure-hydrates in g	Gewicht des Lösungs-mittels in g	Dauer des Schüttelns	Temperatur	Gewicht des nicht ad-sorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Aktivität des nicht adsor-bierten Teiles in Volt/Stdn.	Aktivität des adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.[1])	Verhältnis der Aktivität im adsor-bierten zum nicht adsor-bierten Teil
1.6995	1921.5	2.0532	60.0	25 Stdn.	15°	1.3394	0.0153	231.3	4724.7	20.4 : 1
0.1430	467.0	0.9896	22.2	2 Stdn.	80°	0.1355	0.0114	80.4	562.4	7.0 : 1
0.1428	474.7	4.1620	23.4	2 Stdn.	80°	0.1081	0.0507	81.0	764.7	9.4 : 1

Tabelle IV.

Uran-[Uran X]-Lösung und Kieselsäure-Gel.

Verhältnis der $(\beta + \gamma)$-Strahlung zur Gesamtstrahlung in Prozenten $(\beta + \gamma)$-Strahlung				Gewicht des nach der Vertreibung der Kieselsäure hinterbleibenden Rückstandes von Uran X
in der zurückbleibenden Kieselsäure	in dem Rückstand nach Verflüchtigung der Kieselsäure	in dem eingedampften Filtrat	in dem Filtrat nach nochmaliger Behandlung mit Kieselsäure	
62.5	17.7	3.4	0.1	0.0006 g

[1]) Die Zunahme der Aktivität des adsorbierten Teiles gegenüber derjenigen der Ausgangs-Substanz ist eine scheinbare und beruht auf der Entfernung der inaktiven Materie (Bleisalz), die in der Ausgangssubstanz stark absorbierend auf die leicht absorbierbaren α-Strahlen des Ra F eingewirkt hat.

tionen weit größere sind als bei den bisher bekannten Methoden der Isolierung radioaktiver Substanzen [1]).

Bemerkenswert ist der viel kleiner werdende Prozentsatz an $(\beta + \gamma)$-Strahlung im adsorbierten Teile, wenn man in diesem die Kieselsäure vertrieben hat. Dieses Verhalten rührt daher, daß das Uran X außer den durchdringenden β- und γ-Strahlen eine außerordentlich weiche (weicher als alle bekannten α-Strahlen, Extinktionsdicke für Aluminium $\Delta = 6.7 \times 10^{-4}$ cm [2])) Strahlung aussendet, die nach den Untersuchungen von M. Levin [3]) aber offenbar keine α-Strahlung ist.

Diese außerordentlich leicht absorbierbare Strahlung kommt erst in den von der Kieselsäure befreiten [Uran X]-Präparaten zur vollen Geltung, während sie in dem mit Kieselsäure vermengten Uran X auch in dünner Schicht zum größten Teil von der beigemengten Kieselsäure absorbiert wird, wodurch das Verhältnis $\frac{(\beta + \gamma)}{(\beta + \gamma + \alpha)}$-Strahlung größer wird.

Die Versuche werden mit anderen radioaktiven Substanzen und mit anderen Kolloiden fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Die Methoden von H. Becquerel (C. r. **141**, 85, II. [1905]), M. Levin (Phys. Ztschr. **7**, 695 [1906]), sowie H. Schlundt und R. B. Moore (Phil. Mag. [2] **12**, 393 [1906]) zur Trennung des Urans X vom Uran sind typische Adsorptionsmethoden, vergl. A. Ritzel, Ph. Ch. **67**, 724 [1909]. — Die mancherlei Abtrennungsmethoden radioaktiver Stoffe durch Fällung bei gleichzeitiger Fällung von Bariumsulfat sind wohl alle keine echten Fällungsreaktionen (in dem Sinne, daß das Löslichkeitsprodukt der Sulfate überschritten würde), sondern beruhen auf einer Adsorption durch Bariumsulfat. Sie gestatten aber nicht, und das ist der wesentliche Unterschied der hier beschriebenen Methode, eine weitgehende Fraktionierung der aktiven Substanz durch Adsorption.

[2]) V. F. Hess, Sitz.-Ber. d. Kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien. Bd. CXVI. Abt. IIa. S. 109 [1907].

[3]) Phys. Ztschr. **8**, 585 [1907].

301. Martin Freund und Edmund Speyer: Untersuchungen über das Kodeinoxyd.

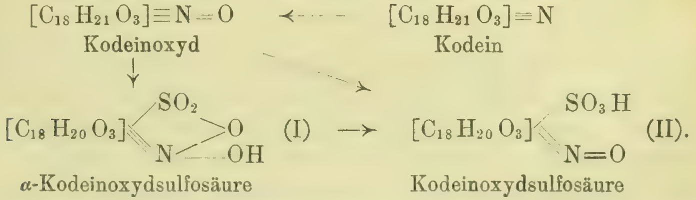
[Mitteil. a. d. Chem. Institut des Physik. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Juli 1911.)

Wenn man das vor kurzem von uns beschriebene Kodeinoxyd[1]), in Essigsäureanhydrid gelöst, mit Schwefelsäure behandelt, so tritt es mit dieser in Reaktion. Je nach der Art der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lassen sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{20}O_7NS$$

isolieren, die beide sauren Charakter aufweisen und sich von dem Kodeinoxyd durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen die Sulfogruppe herleiten. Die eine von diesen Verbindungen, welche als α-Kodeinoxyd-sulfosäure bezeichnet werden soll, läßt sich leicht in die andere — Kodeinoxyd-sulfosäure benannte — überführen. Für die letzte dürfte Formel I, für die α-Verbindung Formel II in Betracht zu ziehen sein:



Mit Reduktionsmitteln, wie schweflige Säure, behandelt, liefern beide Isomere dieselbe Verbindung, welche um ein Sauerstoffatom ärmer und als Kodein-sulfosäure (Formel III) anzusprechen ist. Über die Stellung der Sulfogruppe hat sich ein Anhalt dadurch gewinnen lassen, daß es gelang, sie durch Behandlung des Körpers mit Salpetersäure glatt durch die Nitrogruppe zu ersetzen. Hierbei entstand das von Anderson beschriebene Nitrokodein (Formel IV), woraus zu schließen ist, daß die Substituenten in der Kodeinsulfosäure und im Nitrokodein dieselbe Stellung einnehmen.



[1]) B. 43, 3310 [1910].

Sowohl die Kodeinsulfosäure wie auch die Kodeinoxydsulfosäure liefern beim Überhitzen mit Wasser wieder Kodein, ein Beweis dafür, daß bei der Sulfurierung des Kodeinoxyds bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und auch bei der Nitrierung des Kodeins außer der Substitution sonst keinerlei Veränderung des Alkaloidkomplexes eintritt. Dagegen scheint es, als ob weitergehende Umwandlungen erfolgen, wenn man die Kodeinoxydsulfosäure oder die Kodeinsulfosäure in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst. In beiden Fällen entstehen neue Produkte, die im experimentellen Teil beschrieben sind und noch näher untersucht werden sollen.

Der weiteren Aufklärung bedürftig ist auch eine gut krystallisierte Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{23}O_8NS$, welche aus Kodeinoxydsulfosäure bei der Behandlung mit Kaliumchromat entsteht.

Um einen Einblick in die Konstitution der Kodeinsulfosäure zu gewinnen, haben wir sie dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Bei der Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl entstand ein halogenfreier Körper von der Zusammensetzung

$$C_{19}H_{25}O_7NS = [C_{18}H_{20}O_3]\begin{cases} SO_3H \\ N{-}CH_3 \\ OH \end{cases} \quad (V),$$

der also um die Elemente des Methylalkohols reicher ist als das Ausgangsmaterial, und als Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd (V) bezeichnet werden soll. Daß eine Methylgruppe sich an den Stickstoff des Kodeinkomplexes angelagert hat, geht daraus hervor, daß beim Kochen mit Alkali Tetramethyl-äthylendiamin abgespalten wird. Das dabei entstehende stickstofffreie Produkt ist so veränderlich, daß es nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Dagegen gelangt man zu einem wohldefinierten Körper, wenn man das Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd, in Alkali gelöst, mit Jodmethyl und Alkohol längere Zeit stehen läßt und dann kocht. Unter Entweichen von Tetramethyläthylendiamin findet dabei die Bildung eines beständigen, gut krystallisierten Kaliumsalzes von der Zusammensetzung

$$C_{16}H_{11}SO_6K$$

statt. Die Konstitution dieser Verbindung hat sich mit Sicherheit nicht feststellen lassen, doch wird man nicht fehlgehen, wenn man sie als ein Derivat des Morphenols auffaßt und ihr die Formel VI:

$$O = C_{14}H_5\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ SO_3K \end{cases} \quad (VI)$$

zuschreibt. Man hätte dann anzunehmen, daß im Kodeinsulfosäuremethylhydroxyd in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff Wasserstoff fortoxydiert und das alkoholische Hydroxyl dadurch zu Phenolhydroxyl wird, welches durch das vorhandene Jodmethyl in Methoxyl übergeht:

$$O = C_{14}H_9 \left\{ \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ \diagup OH \\ \text{———————} N-CH_3 \\ \diagdown C_2H_4 \diagup \\ \diagdown SO_3H \end{array} \right. \qquad O = C_{14}H_9 \left\{ \begin{array}{l} \diagup OCH_3 \\ \diagup OH \\ -C_2H_4-N(CH_3)_2 \\ \diagdown OH \\ \diagdown SO_3H \end{array} \right.$$

Kodeinsulfosäure — Methylhydroxyd

$$O = C_{14}H_7 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_2H_4.N(CH_3)_2 \\ OH \\ SO_3H \end{array} \right. .$$

hyp. Zwischenprodukt

Die oben erwähnte α-Kodeinoxydsulfosäure verhält sich in mancher Beziehung anders wie ihr Isomeres. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert sie eine wohlcharakterisierte Nitroverbindung von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{20}O_9N_2S = [C_{18}H_{19}O_3] \begin{array}{l} \diagup SO_3H \\ -NO_2 \\ \diagdown N{=}O \end{array},$$

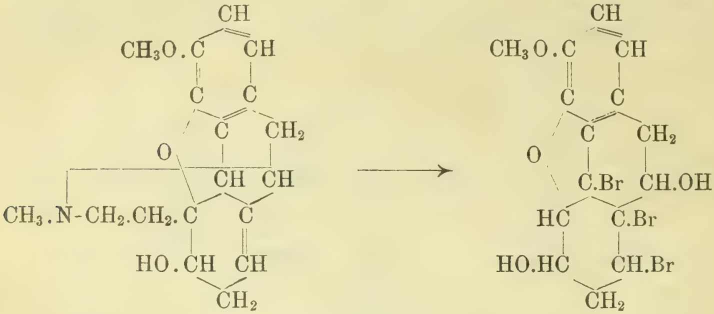
welche als Nitro-α-kodeinoxyd-sulfosäure anzusprechen ist. Bei dem Versuche, den Aminsauerstoff durch schweflige Säure zu eliminieren, wird gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten, unter Bildung einer mit dem Andersonschen Nitrokodein isomeren Verbindung, die wir α-Nitro-kodein benannt haben. Welcher Art die hier vorliegende Isomerie ist, haben wir bisher nicht feststellen können. Es hat sich hier nur ermitteln lassen, daß beide Nitrokodeine bei der Reduktion dasselbe Amidokodein liefern. Die Beschreibung dieser Verbindung und einige ihrer Derivate ist in der folgenden Mitteilung enthalten.

Eine eigenartige Zersetzung erfährt die α-Kodeinoxydsulfosäure, wenn man sie mit Bromwasser behandelt und das zunächst entstehende Perbromid mit Alkohol kocht. Es bildet sich dabei nämlich ein schwefel- und stickstofffreier Körper von der Zusammensetzung

$$C_{15}H_{17}Br_3O_4 \text{ oder } C_{15}H_{15}Br_3O_4,$$

über dessen Konstitution sich nur Vermutungen äußern lassen. Legt

man die Knorrsche Kodeinformel zugrunde, so wäre für eine Verbindung $C_{15}H_{15}Br_3O_4$ etwa die Formel VII denkbar.



(VII).

Versuche, durch Abspaltung von Bromwasserstoff resp. Wasser zu einem normalen Phenanthrenderivat zu gelangen, waren erfolglos.

Das Morphinoxyd, in analoger Weise wie das Kodeinoxyd mit Essiganhydrid und Schwefelsäure behandelt, liefert eine bimolekulare Oxysulfosäure, $C_{34}H_{40}O_{15}N_2S_2$, welche von schwefliger Säure in eine Verbindung $C_{17}H_{21}NO_7S$ übergeführt wird. Über diese Körper wird später berichtet werden.

Die Resultate der physiologischen Untersuchung des kodeinsulfosauren Natriums, welche wir Hrn. Prof. Heinz-Erlangen verdanken, sind im Anhang angeführt.

Kodeinoxyd-sulfosäure.

50 g reines, bei 110° getrocknetes Kodeinoxyd wurde portionsweise in ein erkaltetes Gemisch von 250 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Unter Erwärmung und Aufschäumen trat Lösung ein. Die rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit der 3—4-fachen Menge Alkohol, der portionsweise zugegeben wurde, zersetzt und ca. 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Schon nach kurzer Zeit trat eine reichliche Abscheidung von Krystallen ein, deren Menge sich im Laufe der Digestion beträchtlich vermehrte. Das ausgeschiedene Krystallpulver wurde filtriert, mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 50 g.

Die so gewonnene Kodeinoxydsulfosäure besteht aus kleinen, anscheinend dem hexagonalen System angehörigen Krystallen. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 272°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie praktisch unlöslich. Zu ihrer Reinigung wurde sie in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Säure ausgefällt. Die Kodeinoxydsulfosäure reduziert in der Hitze Fehlingsche Lösung. In al-

koholischer Suspension gibt die Oxydsulfosäure auf Zusatz von Kalilauge ein krystallisiertes Kaliumsalz, welches in Wasser leicht löslich ist.

0.1616 g Sbst.: 0.3194 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.1222 g Sbst.: 0.2403 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.2093 g Sbst.: 0.4167 g CO_2, 0.1079 g H_2O. — 0.2428 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2450 g Sbst.: 0.1426 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{21}O_7NS$.	Ber.	C 54.68,	H 5.31,	N 3.54,	S 8.10.
	Gef.	» 53.92, 53.64, 54.30,	» 5.43, 5.34, 5.73,	» 3.96,	» 7.99.

Das spez. Drehungsvermögen der Substanz in alkalischer Lösung beträgt $\alpha_D = -115.4^0$.

2-*n*. KOH, $c = 4.17$, $l = 2.2$ dm, $t = 20^0$, $\alpha = -10.6^0$.

Einwirkung von Wasser auf Kodeinoxyd-sulfosäure.

4 Röhren, beschickt mit je 1 g Oxydsulfosäure und 25 ccm Wasser, wurden 4 Stunden lang im Schüttelofen auf 180° erhitzt. Die filtrierte und auf die Hälfte des Volumens eingedampfte Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein allmählich zu kleinen Krystallen erstarrendes Öl, welches, in Salzsäure gelöst und mit Kaliumjodid versetzt, ein gut krystallisierendes Jodhydrat lieferte. Dieses erwies sich durch seine Eigenschaften und die Analyse identisch mit Kodein-jodhydrat.

0.2318 g Sbst: 0.4272 g CO_2, 0.1159 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 5.00 ccm N (19.9°, 762 mm).

$C_{18}H_{21}NO_3, HJ$.	Ber.	C 50.59,	H 5.14,	N 3.27.
	Gef.	» 50.29,	» 5.55,	» 3.57.

Kodein-sulfosäure.

25 g reine Kodeinoxydsulfosäure wurden mit wäßriger schwefliger Säure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung digeriert. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Die Substanz ist dimorph. Neben kleinen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen bilden sich seidenartige Nadeln. Es gelang, die Nadeln in die prismatischen Krystalle und umgekehrt die Prismen in die Nadeln zu verwandeln. Kühlt man die heiße wäßrige Lösung auf 0° ab und läßt die Kodeinsulfosäure ohne anzureiben langsam krystallisieren, so erhält man einheitlich ausgebildete Prismen.

In besserer Ausbeute wird die Kodeinsulfosäure erhalten, wenn 2 g Oxydsulfosäure, in 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst, mit 2 g Natriumhydrosulfit versetzt werden, wobei nach kurzer Digestion unter Aufschäumen Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten wurde die

klare Lösung angesäuert, wobei die Kodeinsulfosäure sich krystallinisch abschied. Ihr Zersetzungspunkt liegt oberhalb 300°. In Alkohol ist sie unlöslich. Fehlingsche Lösung wird von ihr nur schwach in der Hitze reduziert.

Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wird die Sulfogruppe abgespalten und Kodein gebildet.

Bei der Oxydation der Kodeinsulfosäure mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung wurde Kodeinoxyd-sulfosäure zurückerhalten.

0.2044 g Sbst. (lufttr.): 0.3844 g CO_2, 0.1171 g H_2O. — 0.1940 g Sbst. (lufttr.): 0.3666 g CO_2, 0.1084 g H_2O. — 0.2075 g Sbst. (lufttr.): 0.3931 g CO_2, 0.1175 g H_2O. — 1.3364 g Sbst.: 0.1216 g H_2O. — 1.2072 g Sbst.: 0.1002 g H_2O.

$C_{18}H_{20}NO_3.SO_3H + 2H_2O$.

Ber.	C 52.02,	H 6.08,	H_2O 8.67.
Gef.	» 51.29, 51.54, 51.67,	» 6.36, 6.25, 6.33,	» 9.09, 8.3.

0.2809 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.5903 g CO_2, 0.1481 g H_2O. — 0.1397 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.2901 g CO_2, 0.0735 g H_2O.

$C_{18}H_{20}NO_3.SO_3H$.	Ber.	C 56.96,	H 5.59.
	Gef.	» 57.31, 56.66,	» 5.85, 5.84.

Das spez. Drehungsvermögen der lufttrocknen Substanz in alkalischer Lösung beträgt $\alpha_D = -136.3°$.

2-*n*. KOH, $c = 4.23$, $l = 2.2$ dm, $t = 20°$, $\alpha = -12.7°$.

Einwirkung von Salpetersäure auf Kodein-sulfosäure.

Die Kodeinsulfosäure löst sich in kalter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3 auf. Versetzt man die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so fällt Nitro-kodein aus, das sich in allen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt (217°), Krystallform und Löslichkeit, als identisch mit dem von Anderson hergestellten Nitrokodein erwies.

Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd.

5 g reine Kodeinsulfosäure wurden mit 50 ccm 96-proz. Alkohol und 5 ccm Kalilauge (1 : 1) in der Wärme in Lösung gebracht und nach dem Abkühlen mit 10 ccm Jodmethyl versetzt. Nach einigen Stunden schieden sich Krystalle ab, die von der Mutterlauge (A) abfiltriert und aus 96-proz. Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Wasser umkrystallisiert wurden. Schöne Nadeln vom Zersetzungspunkt 284°. Der Körper ist in Wasser spielend leicht löslich.

0.1050 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2132 g CO_2, 0.0606 g H_2O. — 0.1086 g Sbst.: 0.2190 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_{18}H_{20}(SO_3H).NO_3, CH_3.OH$. Ber. C 55.47, H 6.08.
Gef. » 55.38, 55.02, » 6.41, 6.27.

In wäßriger Lösung ist $\alpha_D = -63.2^0$. Wasser c = 1.76, l = 2.2 dm, t = 20°, α = −2.48.

Die Mutterlauge (A) wurde mit überschüssiger Kalilauge (1 : 1) versetzt und auf freier Flamme eingekocht. Die hierbei sich bildenden Amindämpfe wurden in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgefangen und letztere bis auf einige Kubikzentimeter auf dem Wasserbad eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisierte ein Chlorhydrat aus, das auf Zusatz von Goldchlorid ein in rhombischen Tafeln krystallisierendes Golddoppelsalz vom Schmp. 206—207° lieferte, welches sich durch Analyse und Vergleich mit einem synthetischen Präparat als Tetramethyl-äthylendiamin-aurat erwies.

0.2380 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.1180 g Au.

$C_6H_{16}N_2, 2HAuCl_4$. Ber. Au 49.46. Gef. Au 49.58.

Das Chloroplatinat schmolz bei 245°.

Nach Beendigung der Aminabspaltung wurde die erstarrte Alkalischmelze mit wenig Wasser in Lösung gebracht und mit Salzsäure angesäuert. Nach einigen Stunden, mitunter auch sofort, trat die Abscheidung kleiner Mengen eines gelblichen Körpers ein. Auf Ton getrocknet und aus wenig Wasser umkrystallisiert, wurden gut ausgebildete Blättchen vom Zersetzungspunkt 295° erhalten. Die Krystalle waren schwefelhaltig und stellten das Kaliumsalz eines stickstofffreien Körpers vor. Durch Erhitzen mit Salzsäure gelang es nicht, das Kaliumsalz zu zerlegen. Kaliumpermanganatlösung wurde durch eine wäßrige Lösung des Körpers entfärbt.

0.1979 g Sbst.: 0.3777 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.1009 g Sbst.: 0.1922 g CO_2, 0.0290 g H_2O und hinterließen 0.0235 g Rückstand. — 0.1072 g Sbst.: 0.2007 g CO_2, 0.0304 g H_2O.

$C_{16}H_{11}SO_6K$. Ber. C 51.88, H 3.001, K_2SO_4 23.56.
Gef. » 52.04, » 3.27.
» » 51.99, » 3.19, Asche 23.29.
» » 51.07, » 3.15.

Den gleichen stickstofffreien Körper erhält man auch, wenn man das reine, mit Alkohol versetzte Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd mit überschüssigem Jodmethyl in alkalischer Lösung 24 Stunden stehen läßt und dann die Verkochung mit Alkali vornimmt.

Erhitzte man das Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd dagegen direkt mit starker Kalilauge, so entstand unter Abspaltung von Tetramethyläthylendiamin nach Zugabe von Salzsäure ein in farblosen Blättchen krystallisierendes, stickstofffreies Produkt, das sich in wenig heißem Wasser löste und daraus krystallisiert erhalten werden konnte. Das umkrystallisierte Produkt erwies sich

als äußerst zersetzlich. Schon beim Stehen wurde es braun und unansehnlich und zeigte so unerquickliche Eigenschaften, daß von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Kodeinoxyd-sulfosäure.

5 g reine trockne Kodeinoxydsulfosäure wurden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte bis zur Lösung verrührt. Beim Eingießen in die 4-fache Menge Wasser schied sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche wie das Ausgangsmaterial in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ihre Reinigung erfolgte durch Lösen in ganz verdünntem Ammoniak, Filtrieren und Ausfällen mit Schwefelsäure. Unter dem Mikroskop bildete die Verbindung langgestreckte, zu Büscheln vereinigte Tafeln, die gegen 243° unter langsamer Schwärzung sich zersetzen. Fehlingsche Lösung wird durch die Substanz nicht reduziert.

0.1014 g Sbst.: 0.2105 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.1284 g Sbst.: 0.2670 g CO_2, 0.0630 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 0.2826 g CO_2, 0.0659 g H_2O.

Gef. C 56.91, 56.73, 57.24, H 5.54, 5.45, 5.43.

Die Analysen deuten darauf hin, daß die neue Substanz aus der Kodeinoxydsulfosäure durch Abspaltung von einem Mol. Wasser entstanden ist; sie hätte alsdann die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_6S$. Der Umstand, daß der Körper Fehlingsche Lösung nicht zu reduzieren vermag, läßt aber auch die Deutung zu, daß nur das am Stickstoff hängende Sauerstoffatom abgespalten worden ist. Alsdann käme der Verbindung die Formel $C_{18}H_{21}NO_6S$ zu, und sie wäre isomer mit der Kodeinsulfosäure; wir wollen sie vorläufig β-Kodein-sulfosäure nennen.

$C_{18}H_{19}NO_6S$. Ber. C 57.26, H 5.09.
$C_{18}H_{21}NO_6S$. » » 56.96, » 5.58.

Die spez. Drehung der Substanz, gelöst in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge, beträgt $\alpha_D = -190.1°$.

Wasser c 3.024, l = 1 dm, t = 20°, $\alpha = -5.75°$.

Einwirkung von schwefliger Säure auf β-Kodein-sulfosäure.

5 g β-Kodeinsulfosäure wurden mit der 10-fachen Menge schwefliger Säure digeriert, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintrat und dann alsbald die ganze Flüssigkeit mit verfilzten Nadeln sich durchsetzte. Nach dem Absaugen derselben wurde der Körper aus 50-proz. Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Zersetzungspunkt gegen 280°. Er reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

0.2227 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.4776 g CO_2, 0.1165 g H_2O. — 0.1055 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.2230 g CO_2, 0.0551 g H_2O. — 0.1265 g Sbst. (bei

120° getr.): 0.2654 g CO_2, 0.0629 g H_2O. — 0.1383 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.2891 g CO_2, 0.0701 g H_2O. — 0.1982 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1403 g S.

Gef. C 58.51, 57.66, 57.23, 57.02, H 5.81, 5.80, 5.52, 5.63, S 9.72.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung ist demzufolge dieselbe wie diejenige des Ausgangsmaterials; es ist anscheinend nur eine Isomerisierung eingetreten. Wir bezeichnen den Körper vorläufig als γ-Kodein-sulfosäure.

Einwirkung von Kaliumchromat auf Kodeinoxyd-sulfosäure.

5 g Kodeinoxydsulfosäure wurden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 5 ccm einer 10-proz. Kaliumchromatlösung erhitzt, wobei sich Formaldehydgeruch bemerkbar macht und unter Schäumen Lösung eintritt. Nach dem Erkalten schieden sich kleine Nadeln ab, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie lösten sich in verdünntem Ammoniak auf und krystallisierten auf Zusatz von Säuren wieder aus. Ausbeute ca. 2 g. Die Verbindung enthält Stickstoff und Schwefel.

0.2078 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.3995 g CO_2, 0.1069 g H_2O. — 0.1395 g Sbst: 0.2683 g CO_2, 0.0732 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_8S$.	Ber. C 52.3,	H 5.56.	
	Gef. » 52.42, 52.47,	» 5.7,	5.8.

Die Analysen weisen auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{23}NO_8S$ hin, zu welcher Formel man gelangt, wenn man zur Kodeinoxydsulfosäure 1 Mol. Wasser addiert. Die Verbindung soll daher bis auf weiteres als Kodeinoxyd-sulfosäure-hydrat bezeichnet werden. Durch schweflige Säure wird sie nicht verändert.

Von dem so erhaltenen Produkt wurden je 2 g im Schüttelofen bei einer Temperatur von 180° mit 25 ccm Wasser 8 Stdn. lang unter Druck erhitzt. Nach dem Filtrieren des Bombeninhalts wurde die gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und im Hagemannschen Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb sehr wenig einer zähen Masse, die, mit wenig verdünnter Salzsäure verrieben, ein gut krystallisierendes Chlorhydrat lieferte. Aus Wasser umkrystallisiert, wurden gut ausgebildete Nadeln erhalten, die gegen 310° sich zersetzten. Aus dem Chlorhydrat kann die Base leicht mit Soda oder Ammoniak abgeschieden werden. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in derben, prismatischen Tafeln aus. Häufig wurden auch lange Nadeln beobachtet. Die bei 140° getrocknete Base schmolz scharf bei 180°. Mit Formalinschwefelsäure trat violette Färbung auf.

0.1968 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.4550 g CO_2, 0.1141 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_3, HCl$. Ber. C 63.45, H 6.22.
Gef. » 63.05, » 6.44.

Die Analysen weisen auf Morphinchlorhydrat hin, womit die vorliegende Substanz aber nicht identisch ist.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kodein-sulfosäure.

1 g Kodeinsulfosäure wurde in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und die Lösung in 10 ccm Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit krystallisierte eine kleine Quantität haarfeiner Nadeln, die zur Reinigung in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt wurden. Nach dem Trocknen bei 110° zeigte der Körper den Zersetzungspunkt von 285—290°.

0.2068 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4212 g CO_2, 0.1101 g H_2O. — 0.1534 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3108 g CO_2, 0.0749 g H_2O.

Gef. C 55.54, 55.27, H 5.91, 5.42.

Die Analysen weisen auf eine Verbindung der Zusammensetzung C[illegible]$H_{18}NO_3.SO_3H$, zu der man gelangt, wenn man von der Kodein-sulfosäure »CH_2« in Abrechnung bringt. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die Methoxylgruppe in Hydroxyl übergegangen ist.

α-Kodeinoxyd-sulfosäure.

50 g trocknes Kodeinoxyd wurden in einer Mischung von 250 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei starke Erwärmung auftritt und die noch heiße Lösung in die fünffache Menge Wasser eingegossen. Nach einiger Zeit, besonders leicht beim Abkühlen in einer Kältemischung, fiel ein krystallinisches Produkt aus, das aus Wasser umkrystallisiert, sich in derben Prismen abschied. Die so erhaltene α-Kodeinoxyd-sulfosäure enthält Krystallwasser, das bei 130° entweicht. Ausbeute 35 g.

0.1831 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.3679 g CO_2, 0.0920 g H_2O.

$C_{18}H_{20}NO_4.SO_3H$. Ber. C 54.68, H 5.31.
Gef. » 54.77, » 5.58.

Fehlingsche Lösung wird von der α-Kodeinoxyd-sulfosäure beim Erwärmen reduziert. Sowohl Kochen mit 10-proz. Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, als auch Erhitzen der α-Kodeinoxyd-sulfosäure mit 20-proz. Salzsäure bewirkt die vollkommene Umwandlung in Kodeinoxyd-sulfosäure, die an ihrer geringen Löslichkeit in Wasser und in organischen Solvenzien und an ihrer charakteristischen Krystallform erkannt wurde.

Die α-Kodeinoxyd-sulfosäure geht beim Behandeln mit schwefliger Säure leicht in die Kodein-sulfosäure über, die zur näheren Identifizierung mit Jodmethyl in alkalischer Lösung in das Kodeinsulfosäure-methylhydroxyd verwandelt wurde. Die Analyse desselben ergab:

0.1137 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.2314 g CO_2, 0.0622 g H_2O.

$C_{19}H_{25}O_7NS$. Ber. C 55.47, H 6.08.
Gef. » 55.53, » 6.08.

Beim 7-stündigen Erhitzen der α-Kodeinoxyd-sulfosäure mit Wasser unter Druck auf 160° wurde, nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht war, mit Äther ein basisches Öl extrahiert, das in das Jodhydrat verwandelt wurde. Dies war identisch mit dem Jodhydrat des Kodeins. Beim Kochen der α-Kodeinoxyd-sulfosäure mit Kaliumchromat-Lösung trat Abspaltung von Formaldehyd ein. Es war jedoch unmöglich, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, wie es die Kodeinoxyd-sulfosäure lieferte.

Nitro-α-kodeinoxyd-sulfosäure.

1 g α-Kodeinoxyd-sulfosäure wurde mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure, spez. Gew. 1.4, unter Wasserkühlung solange verrieben, bis Lösung eintrat. Die klare, etwas rotbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, wobei nach kurzer Zeit Krystallisation eines gelblich aussehenden Körpers eintrat. Auf Ton getrocknet und aus wenig Wasser umkrystallisiert, wurden gelblich aussehende Tafeln vom Zersetzungspunkt 167—170° erhalten.

0.1120 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2022 g CO_2, 0.0530 g H_2O. — 0.1622 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2991 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1524 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2794 g CO_2, 0.0720 g H_2O.

$C_{18}H_{19}NO_4(SO_3H).NO_2$.	Ber.	C 49.10,		H 4.54.
$C_{18}H_{19}NO_3(SO_3H).NO_2$.	»	» 50.94,		» 4.71.
	Gef.	» 49.23, 50.30, 50.01,		» 5.25, 5.55, 5.25.

α-Nitro-kodein.

1 g Nitro-α-kodeinoxyd-sulfosäure wurden mit 3 ccm schwefliger Säure solange mäßig erwärmt, bis Lösung eintrat. Die klare Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Entfernung der schwefligen Säure eingeengt und dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Der sich abscheidende basische Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte unter dem Mikroskop vierseitige Tafeln vom Schmp. 197°.

0.1232 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2817 g CO_2, 0.0648 g H_2O.

$C_{18}H_{20}NO_3.NO_2$. Ber. C 62.79, H 5.81.
Gef. » 62.37, » 5.84.

Eine Mischprobe mit dem bei 217° schmelzenden Andersonschen Nitro-kodein ergab eine Schmelzpunktserniedrigung von mehr als 10°.

Einwirkung von Brom auf α-Kodeinoxyd-sulfosäure.

3 g α-Kodeinoxyd-sulfosäure wurden in heißem Wasser gelöst und der heißen Flüssigkeit solange Bromwasser zugefügt, bis keine Fällung mehr eintrat. Das sich ausscheidende gelbe Perbromid wurde abfiltriert und solange mit Alkohol gekocht, bis es vollkommen weiß war. Die so erhaltene Substanz wurde alsdann aus 50-proz. Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie ist in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge löslich und krystallisiert auf Zusatz von Salzsäure in langen Nadeln aus. Nadeln resp. Säulen vom Schmp. 258—260° unter Zersetzung. Der Bromkörper erwies sich als schwefel- und stickstofffrei.

0.1949 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2502 g CO_2, 0.0633 g H_2O. — 0.2191 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2867 g CO_2, 0.0765 g H_2O. — 0.1788 g Sbst.: 0.2008 g AgBr.

$C_{15}H_{17}Br_3O_4$. Ber. C 35.90, H 3.39, Br 47.90.
Gef. » 35.01, 35.69, » 3.60, 3.87, » 47.75.

Bei mehreren Bestimmungen der Methoxylgruppe nach Zeisel wurde stets nur etwa die Hälfte der Jodsilbermenge gefunden, die sich für eine Methoxylgruppe berechnet.

Physiologische Prüfung der Kodein-sulfosäure.

Nach den Versuchen von Hrn. Prof. Heintz-Erlangen besitzt die Verbindung keinerlei Wirkung auf das Atemzentrum, da selbst bei intravenöser Injektion von 0.01, 0.05 und 0.1 g absolut keine Verlangsamung der Atmung zu konstatieren war. Kodeinsulfosäure ist somit — wie viele andere Sulfosäuren — ohne jede physiologische Wirkung, insbesondere ohne Nervenwirkung.

Anhang: Über Amino-[1]) und Oxy-kodein.

Wie S. 2344 mitgeteilt ist, ließ sich die eine Kodeinoxyd-sulfosäure in das von Anderson beschriebene Nitro-kodein überführen, die andere lieferte eine mit letzterem isomere Verbindung, die als

---

[1]) Wie wir einer in München soeben erschienenen Inaug.-Dissertation: Paul Kappelmeier: »Beiträge zur Kenntnis des Morphins« entnehmen, ist das Amino-kodein bereits dort beschrieben worden. Auch die Diazotierung dieser Verbindung wurde ausgeführt, aber unter anderen Bedingungen, und das von Hrn. Kappelmeier erhaltene Produkt ist von dem unserigen verschieden.

α-Nitro-kodein bezeichnet worden ist. Um einen Einblick in die Art der vorliegenden Isomerie zu gewinnen, haben wir unter anderen Versuchen die beiden Nitro-kodeine auch der Reduktion unterworfen und sind dabei zu ein und derselben Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2O_3$ gelangt, in welcher Amino-kodein, $C_{18}H_{20}(NH_2)NO_3$, vorliegt. Die Base, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das von Vongerichten und Weilinger[1]) beschriebene Diacetylamino-kodein übergeht, läßt sich gut diazotieren und liefert dann beim Verkochen eine Verbindung, welche aus Methylalkohol krystallisiert, die Zusammensetzung $C_{18}H_{23}NO_4 + H_2O$ aufweist. Die Substanz besitzt gleichzeitig basische und saure Eigenschaften und ist daher als das dem Nitro- resp. Amino-kodein entsprechende Oxy-kodein, $C_{18}H_{20}(OH)NO_3$, aufzufassen. Mit dem Knorrschen 9- resp. 10-Oxy-kodein[2]) ist die von uns erhaltene Verbindung isomer.

Amino-kodein.

70 g reines Nitro-kodein vom Schmp. 217° wurden in 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure gelöst und in einem vorher präparierten Bleibecher bei einer Kathodenoberfläche von ca. 3 qdm und 20 Amp. Stromstärke ohne Kühlung elektrolysiert, wobei die vorher rötlich gefärbte Lösung sich innerhalb fünf Stunden vollkommen entfärbte. Die filtrierte schwefelsaure Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt. Das Aminokodein scheidet sich hierbei als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab. (Ausbeute 60 g.) Die Rohbase wurde mit Chloroform extrahiert und die konzentrierte Lösung mit Äther versetzt, wobei die Base rein mit dem Schmp. 228° auskrystallisierte. In Wasser löst sie sich ziemlich leicht und zeigt dann stark alkalische Reaktion. Auf Zusatz von Natronlauge zur wäßrigen Lösung krystallisiert die Base sofort wieder aus. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert sie in Tafeln.

0.1631 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4128 g CO_2, 0.1102 g H_2O. — 0.1539 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3902 g CO_2, 0.1017 g H_2O.

$C_{18}H_{20}NO_3.NH_2$. Ber. C 68.79, H 7.06.
Gef. » 69.01, 69.15, » 7.50, 7.34.

Auch durch Reduktion mit Zink und verdünnter Salzsäure ließ sich Nitrokodein in Aminokodein verwandeln. Die salzsaure, vollkommen entfärbte Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieb das Aminokodein vom Schmp. 228°.

In überschüssiger Salzsäure ist das Aminokodein leicht löslich. Auch beim Eindampfen läßt sich kein krystallinisches Salz gewinnen.

[1]) B. **38**, 1857 [1905]. [2]) B. **36**, 3067 [1903]; **39**, 3252 [1906].

Macht man aber eine solche Lösung ammoniakalisch, so krystallisieren sofort prachtvolle Nadeln, die nach dem Trocknen unscharf bei 290° sich zersetzen.

0.1632 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3638 g CO_2, 0.0972 g H_2O. — 0.2180 g Sbst. (bei 160° getrocknet) erforderten 6 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$ = 0.0213 g Cl.

$C_{18}H_{21}NO_3.NH_2, HCl$. Ber. C 61.62, H 6.56, Cl 10.12.
Gef. » 60.78, » 6.61, » 9.07.

Das bei 110° getrocknete Chlorhydrat enthält 2 Moleküle Wasser.

0.5334 g Sbst. (bei 110° getrocknet) verloren bei 160° 0.0432 g = 8.9 % (ber. 9.3 %).

Die Lösung dieses Chlorhydrats scheidet mit starker Natronlauge das freie Aminokodein vom Schmp. 228° ab.

Amino-kodein aus α-Nitro-kodein.

5 g des von Freund und Speyer beschriebenen α-Nitro-kodeins vom Schmp. 197° wurden in gleicher Weise wie das Nitro-kodein, Schmp. 217°, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und bis zur Entfärbung der Lösung elektrolysiert. Die filtrierte Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieb Amino-kodein, das, aus Alkohol krystallisiert, den Schmp. 228° aufwies. Eine Mischprobe mit dem aus Nitrokodein bereiteten Amino-kodein ergab keine Erniedrigung.

Oxy-kodein.

5 g reines Amido-kodein wurden in 5 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit Natriumnitrit-Lösung (1.1 g $NaNO_2$: 10 ccm H_2O) diazotiert. Die rötlich gefärbte Lösung wurde auf freier Flamme solange gekocht, bis die Stickstoff-Entwicklung nahezu beendet war. Die erkaltete, tiefrote Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, wodurch das Oxy-kodein rot gefärbt ausfiel. Rohausbeute 4$^1/_2$ g. Aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisiert, wurden fast farblose Täfelchen erhalten, die zwischen 176° und 185° sich stark aufblähten, hierbei Wasser verloren und dann glatt bei 234° zusammenschmolzen.

0.1878 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4455 g CO_2, 0.1103 g H_2O. — 0.1834 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4322 g CO_2, 0.1163 g H_2O. — 0.5580 g (lufttrocken) verloren bei 160° 0.0320 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_4 + H_2O$. Ber. C 64.86, H 6.90, H_2O 5.40.
Gef. » 64.66, 64.26, » 6.57, 7.04, » 5.73.

0.1469 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.3645 g CO_2, 0.0909 g H_2O. — 0.1473 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 6.4 ccm N (26°, 723 mm).

$C_{18}H_{21}NO_4$. Ber. C 68.57, H 6.66, N 4.44.
Gef. » 67.67, » 6.29, » 4.63.

Die bei 160° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz zeigte ohne vorherige Sinterung den glatten Schmp. 234°.

Chlorhydrat. Beim Verreiben des Oxy-kodeins mit wenig Salzsäure entsteht ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das aus wenig Wasser in farblosen Nädelchen krystallisiert.

0.1237 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2557 g CO_2, 0.0767 g H_2O. — 0.4906 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 160° getrocknet 0.0452 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_4, HCl + 2H_2O$. Ber. C 55.74, H 6.7, H_2O 9.29.
Gef. » 56.36, » 6.8, » 9.21.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats wird durch Soda und Ammoniak die Base abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird die zuerst entstehende Fällung gelöst.

302. Martin Freund und Karl Lederer[1]: Zur Kenntnis des Kotarnins.

(Sechste Mitteilung über Kotarnin)

[Aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

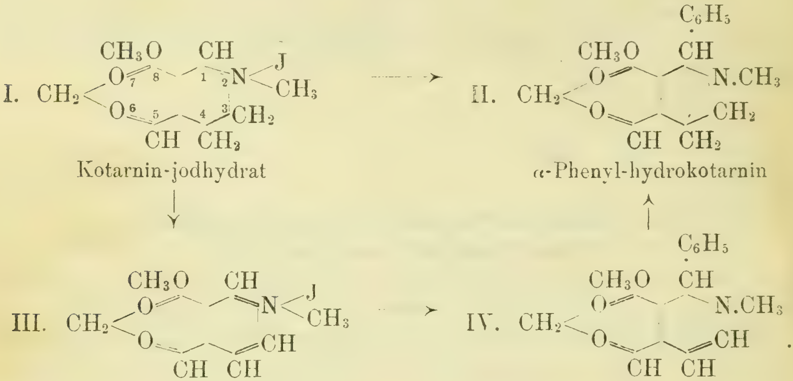
In der fünften Mitteilung[2]) war gezeigt worden, daß das Kotarnin mit Grignard-Lösungen unter Bildung von Derivaten reagiert, die zu gewissen Alkaloiden in naher Beziehung stehen. Zu den gleichen Derivaten gelangt man, wenn an Stelle der freien Kotarnin-Base deren Salze, welche als Abkömmlinge des 3.4-Dihydroisochinolins (I) zu betrachten sind, in Anwendung bringt. Das Tarkonin-jod-methylat (III), welches sich vom Kotarnin-hydrojodid (I) um den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ist ein Derivat des Isochinolin-jodmethylats. Da letzteres mit magnesium-metallorganischen Verbindungen in Reaktion tritt[3]), so war das Gleiche für das Tarkonin-jodmethylat zu erwarten. Dies ist, wie wir gefunden haben, in der Tat der Fall. Die entstehenden Basen, welche sich von dem 1 : 2-Dihydroisochinolin herleiten, sind jedoch außerordentlich unbeständig, und es ist nur in einem Falle gelungen, ein analysenreines

[1]) Vergl. Lederer, Einwirkung von Grignard-Lösungen auf basische Spaltprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin, Inaug.-Diss., Gießen 1909. Siehe daselbst auch die analytischen Beobachtungswerte.

[2]) B. **39**, 2229 [1906].

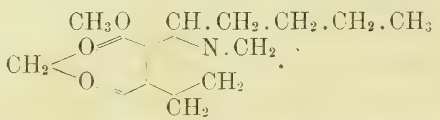
[3]) Vergl. Freund und Bode, B. **42**, 1750 [1909].

Produkt zu erhalten, nämlich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid, wobei eine Base von der Konstitution IV entsteht, welche als 1-Phenyl-2-methyl-6.7-methylendioxy-8-methoxyl-1.2-dihydroisochinolin zu bezeichnen ist. Die Richtigkeit der angenommenen Formel geht aus dem Verhalten des Körpers bei der Reduktion hervor, wobei α-Phenyl-hydrokotarnin (II) (= 1-Phenyl-2-methyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-tetrahydroisochinolin) entsteht, welches von Freund und Speyer[1]) aus Kotarninsalzen und Phenylmagnesiumjodid dargestellt worden ist.



I. Kotarnin-jodhydrat; II. α-Phenyl-hydrokotarnin; III. Tarkonin-jodmethylat.; IV. N-Methyl-α-phenyl-hydrotarkonin.

Im Anschluß an diese Versuche wurde aus Kotarnin-hydrochlorid und Butylmagnesiumjodid das α-Butyl-hydrokotarnin (1-Butyl-2-methyl-6.7-methylendioxy-8-methoxyl-tetrahydroisochinolin) dargestellt:



α-Phenyl-hydrotarkonin.

Das zur Herstellung dieses Körpers erforderliche Tarkoninjodmethylat wurde aus Narkotin nach den Angaben von Roser unter geringer Modifikation derselben dargestellt[2]).

Eine aus 9.45 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und ca. 100 g absolutem Äther bereitete Lösung wurde mit 10.5 g reinem Tarkoninjodmethylat allmählich versetzt; es trat eine sehr lebhafte Reaktion ein, die zum Schlusse durch halbstündiges Erhitzen zu Ende geführt wurde, wobei alles Tarkoninjodmethylat in Lösung ging. Nach Be-

[1]) B. **39**, 2229 [1906]. [2]) Vergl. A. **245**, 320.

endigung dieser Reaktion wurde das ganze Reaktionsgemenge in ungefähr 100 ccm Wasser gegossen, hierauf wurde Salzsäure zugefügt, um das Magnesiumhydroxyd in Lösung zu bringen und die Base dem Äther zu entziehen, in welchem Diphenyl gelöst bleibt. Die ätherische Schicht wurde alsdann von der salzsauren, blaugefärbten Schicht getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt und dann nach Zusatz von Chlorammonium alkalisch gemacht. Die als rötlich gefärbtes Öl sich ausscheidende Base erstarrt nach einigem Stehen krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, zu Büscheln vereinigte, spießige Krystalle, die sich an der Luft allmählich bräunen; dieselben fangen bei 97° an leicht zu sintern und sind bei 102° geschmolzen.

$C_{18}H_{17}NO_3$. Ber. C 73.22, H 5.76.
Gef. » 73.15, 73.89, 73.49, » 6.39, 6.25, 6.02.

Die Substanz hat fast denselben Schmelzpunkt, wie das um zwei Wasserstoffatome reichere 2-Phenyl-hydrokotarnin, ist aber in den übrigen Eigenschaften von demselben scharf unterschieden. Während letzteres mit Jodmethyl sowohl wie mit Säuren gut krystallisierte Verbindungen liefert, sind die Salze des α-Phenyl-tarkonins und sein Jodmethylat ölig und zersetzen sich schnell unter Rotfärbung. Wird α-Phenyl-hydrotarkonin in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt und dann Wasser zugefügt, so scheidet sich ein fester Körper aus, der alle Eigenschaften des von Freund dargestellten α-Phenyl-hydrokotarnins[1]) besitzt.

α-Butyl-hydrokotarnin, $C_{16}H_{23}NO_3$.

Die Darstellung erfolgte in analoger Weise, wie es für das α-Phenyl-hydrokotarnin[2]) beschrieben wurde. Die freie Base ist ölig, ebenso das Goldsalz und das Sulfat. Analysiert wurden folgende krystallisierte Salze:

Chlorhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3$, HCl, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 215—216°.

Bromhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3$, HBr, Tafeln, Schmp. 207—208°.

Jodhydrat, $C_{16}H_{23}NO_3$, HJ, aus Alkohol Säulen, Schmp. 190—191°.

Pikrat, $C_{16}H_{23}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 165—166°.

Chloroplatinat, $(C_{16}H_{23}NO_3)_2$, H_2PtCl_6, aus Alkohol Tafeln, Schmp. 205—206°.

Jodmethylat, $C_{16}H_{23}NO_3$, CH_3J.

Die Base reagiert unter starker Erwärmung mit Jodmethyl. Das Jodmethylat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich langgestreckte, rhombische Tafeln vom Schmp. 190—193° abschieden.

---

[1]) B. 39, 2230 [1906]. [2]) B. 39, 2230 unter b) [1906].

$C_{16}H_{23}NO_3, CH_3J$. Ber. C 48.68, H 6.20.
Gef. » 49.06, 48.42, » 6.25, 6.13.

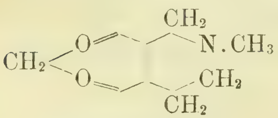
Das Jodmethylat ist löslich in Wasser, Eisessig und Chloroform, ferner in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, unlöslich in Aceton.

---

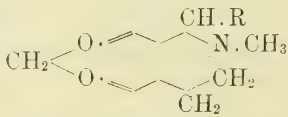
303. Martin Freund und Karl Lederer[1]: Über die Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydrastinin.

[Mitteil. aus d. Chem. Institut d. Phys. Vereins u. d. Akad. zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 19. Juli 1911.)

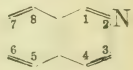
Das Kotarnin ist bekanntlich als Hydrastinin aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch eine Methoxylgruppe ersetzt ist. Bei diesem analogen Bau war vorauszusehen, daß sich das Hydrastinin und seine Salze gegen Grignard-Lösungen ebenso verhalten würden, wie dies von Freund und Reitz[2]) für das Kotarnin dargetan worden ist. Versuche, welche wir nach dieser Richtung anstellten, haben diese Erwartung bestätigt, und es sind dabei eine Anzahl von Basen der allgemeinen Formel:



Hydrohydrastinin



α-Alkyl-hydrohydrastinin



Isochinolin

erhalten worden, welche, wie z. B. das Benzylderivat, zu gewissen, in der Natur vorkommenden Alkaloiden in nächster Beziehung stehen und darum einiges Interesse verdienen. Wegen ihrer Beziehung zum Hydrohydrastinin sind sie als α-Alkyl- resp. α-Aryl-hydrohydrastinine bezeichnet worden; bedient man sich der beim Isochinolin üblichen Zählung der Atome, so sind die Basen »1-Alkyl- (resp. Aryl-)-2-methyl-6.7-methylendioxy-tetrahydroisochinolin« zu benennen.

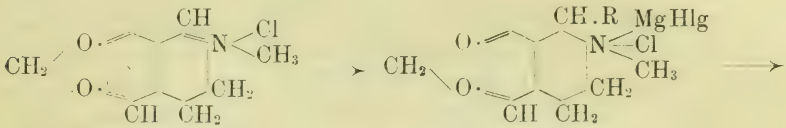
Bei der Umsetzung der freien Hydrastininbase mit Grignard-Lösungen beträgt die Ausbeute an α-substituierten Hydrohydrastininen

---

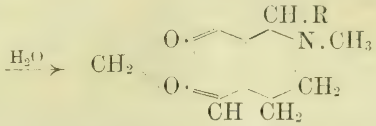
[1]) Vergl. Karl Lederer: Einwirkung von Grignard-Lösungen auf basische Spaltungsprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin. Inaug.-Diss., Gießen 1909. — Siehe daselbst auch die analytischen Beobachtungswerte. Das α-Methyl-, Äthyl- und Phenyl-hydrohydrastinin ist von mir in Gemeinschaft mit E. Speyer dargestellt worden.

[2]) B. 39, 2222 [1906].

nur 50%; die Hälfte des angewandten Hydrastinins läßt sich wiedergewinnen. Bei Anwendung des Hydrastininchlorhydrats vollzieht sich dagegen die Reaktion quantitativ, unter Bildung eines ätherlöslichen Additionsproduktes, welches durch Wasser zerfällt.



Hydrastininchlorhydrat. Additionsprodukt.



α-Hydrohydrastininderivat.

Obwohl molekulare Mengen von Grignard-Lösung und Hydrastininchlorhydrat zur Umsetzung genügen, ist es zweckmäßig, von ersterer einen Überschuß anzuwenden.

α-Methyl-hydrohydrastinin

wurde durch Eintragen von Hydrastinin in eine überschüssige, aus Jodmethyl, Magnesium und absolutem Äther bereitete Lösung gewonnen. Man gießt die entstandene Lösung vom Bodensatz ab, zersetzt sie mit Wasser und trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die neue Base als gelbliches Öl. Es wurde in das Jodhydrat verwandelt, welches sowohl aus Wasser wie aus Alkohol in Tafeln krystallisiert, Schmp. 227°.

0.2461 g Sbst.: 0.3931 g CO_2, 0.1105 g H_2O.

$C_{12}H_{15}NO_2$, HJ.	Ber.	C 43.25, H 4.8.
	Gef.	» 43.78, » 4.99.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind leicht löslich, das Bromid krystallisiert gut aus Wasser. Das Jodmethylat der Base bildet, aus Wasser krystallisiert, Tafeln vom Schmp. 229—230°.

α-Äthyl-hydrohydrastinin

wurde in derselben Weise mit einer aus Bromäthyl dargestellten Grignard-Lösung erhalten. Die Base ist zunächst ölig, erstarrt aber bald und krystallisiert aus Ligroin in harten, weißen Tafeln vom Schmp. 70—71°.

0.2444 g Sbst.: 0.6414 g CO_2, 0.1925 g H_2O.

$C_{13}H_{17}NO_2$. Ber. C 71.23, H 7.76.

Gef. » 71.58, » 7.84.

α-Phenyl-hydrohydrastinin, $C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise, mit dem alleinigen Unterschied, daß die ätherische Lösung der Base, um sie von beigemengtem Diphenyl zu befreien, mit Salzsäure ausgeschüttelt wurde. Die salzsaure Lösung, mit Soda übersättigt und wieder mit Äther extrahiert, ergab die Base, welche aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Spießen krystallisiert, die unscharf bei 88° schmelzen. So dargestellt enthält die Verbindung 1 Mol. Wasser.

0.1852 g Sbst.: 0.4863 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1944 g Sbst. verloren 0.0127 g an Gewicht.

$C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$. Ber. C 71.57, H 6.6, H_2O 6.3.

Gef. » 71.57, » 6.8, » 6.5.

Die wasserfreie Substanz ist eine gelbliche, firnisartige Masse, die auf Zusatz von Wasser sofort fest und krystallinisch wird.

α-Propyl-hydrastinin, $C_{14}H_{19}NO_2$.

Sowohl diese, wie die nachfolgend beschriebenen Basen, wurden sämtlich mittels Hydrastininchlorhydrat bereitet, wobei dieses beim Eintragen in die im Überschuß angewandte Grignard-Lösung unter lebhafter Reaktion sich nahezu vollkommen auflöste. Man digeriert noch ca. eine Stunde, fügt dann Wasser und Salzsäure hinzu, schüttelt durch, bis das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd gelöst ist. Darauf trennt man die saure Schicht vom Äther und fügt ihr, nach Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak hinzu, wobei sich die Base ausscheidet. Sie wird in Äther aufgenommen und durch Verdunstung desselben gewonnen. Das α-Propyl-hydrastinin ist ölig.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 185—186°.

$C_{14}H_{19}NO_2$, HJ. Ber. J 35.15. Gef. J 35.26.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure in Rhomben vom Zersetzungspunkt 230°.

$(C_{14}H_{19}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.25. Gef. Pt 22.24.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Digerieren der Base mit Jodmethyl und krystallisiert, wenn man die alkoholische Lösung mit Äther versetzt, in Tafeln, die bei 163° sintern und bei 168—169° schmelzen

$C_{15}H_{22}NO_2J$ Ber. C 48.0, H 5.86, J 33.75.

Gef. » 48.03, 48.29, » 6.1, 6.02, » 33.84.

Das α-Isopropyl-hydrohydrastinin, $C_{14}H_{19}NO_2$, ist ebenfalls ölig, gibt aber verschiedene gut krystallisierende Salze.

Das Bromhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in spießigen Nadeln, Schmp. 190°.

$C_{14}H_{19}NO_2$, HBr. Ber. Br 25.47. Gef. Br 25.2.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, in weißen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 217—218°.

$C_{14}H_{19}NO_2$, HJ. Ber. C 46.56, H 5.54, J 35.15.
Gef. » 46.67, 46.79, » 5.82, 6.0, » 35.18.

Das Pikrat bildet aus Methylalkohol Tafeln vom Schmp. 143—145°.

$C_{14}H_{19}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 51.89, H 4.76.
Gef. » 52.00, » 4.55.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure in Nadeln, Schmp. 223°.

$(C_{14}H_{19}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.25. Gef. Pt 22.45.

Das Jodmethylat wird aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, Schmp. 219—220°.

$C_{14}H_{19}NO_2.CH_3J$. Ber. J 33.75. Gef. J 33.88.

α-Butyl-hydrohydrastinin, $C_{15}H_{21}NO_2$, ist ölig.

Das Pikrat, durch Anreiben der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, Schmp. 147—148°.

$C_{15}H_{21}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 53.05, H 4.84.
Gef. » 53.3, » 4.78.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol + verdünnter Salzsäure langgestreckte, rhombische Tafeln, Schmp. 222—223°.

$(C_{15}H_{21}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.7.

Das Jodmethylat krystallisiert aus absolutem Alkohol in Plättchen vom Schmp. 205—206°.

$C_{15}H_{21}NO_2, CH_3J$. Ber. C 49.37, H 6.17.
Gef. » 49.11, 49.24, » 7.37, 6.17.

α-Isobutyl-hydrohydrastinin, $C_{15}H_{21}NO_2$,

ist ölig. Das

Pikrat läßt sich aus Methylalkohol und Äther krystallisiert erhalten in Prismen, die bei 125° sintern und bei 130° geschmolzen sind.

$C_{15}H_{21}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 53.05, H 4.54.
Gef. » 53.49, » 5.02.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol + verdünnter Salzsäure lange, vierseitige Tafeln und zersetzt sich bei 220°.

$(C_{15}H_{21}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.36.

Das Jodmethylat krystallisiert aus absolutem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Blättchen, Schmp. 197—198°.

$C_{15}H_{21}NO_2, CH_3J$. Ber. C 49.38, H 6.17.
Gef. » 49.24, 49.33, » 6.95, 6.43

α-Benzyl-hydrohydrastinin, $C_{18}H_{19}NO_2$,

mit Hilfe einer aus Benzylchlorid bereiteten Grignard-Lösung dargestellt, ist eine ölige Base, deren Salze gut krystallisieren. Das Chlorhydrat scheidet sich aus der Lösung in Salzsäure in sechsseitigen Krystallen ab. Aus Alkohol kommt es mit 1 Mol. Krystallalkohol heraus. Schmp. 182°, vorher sinternd.

$(C_{18}H_{19}NO_2, HCl)_2 + C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 12.65. Gef. $C_2H_5.OH$ 12.42.

Das Bromhydrat krystallisiert sofort beim Anreiben der Base mit Bromwasserstoffsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser.

$C_{18}H_{19}NO_2, HBr + H_2O$. Ber. H_2O 6.2. Gef. H_2O 6.87.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 187—188°.

Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 195—196°.

$C_{18}H_{19}NO_2, HJ$. Ber. J 31.27. Gef. J 31.17.

Das saure Sulfat krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser.

$C_{18}H_{19}NO_2, H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 4.53. Gef. H_2O 4.83.

Die getrocknete Substanz sintert bei 185° und ist bei 189° geschmolzen.

$C_{18}H_{19}NO_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 25.34. Gef. SO_4 25.24.

Das Pikrat schied sich aus Methylalkohol in oktaedrischen Krystallen, Schmp. 178—180°, ab.

$C_{18}H_{19}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 10.98. Gef. N 11.22.

Das Chloroplatinat bildet aus Alkohol und wenig Salzsäure Tafeln vom Zersetzungspunkt 224°.

$(C_{18}H_{19}NO_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 20.05. Gef. Pt 20.12.

Das Jodmethylat liefert aus absolutem Alkohol kleine, häufig zu Drusen vereinigte, säulenförmige Krystalle, Schmp. 245°.

$C_{18}H_{19}NO_2, CH_3J$. Ber. J 29.99. Gef. J 30.15.

Das Jodmethylat ist sehr leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Äthylalkohol, unlöslich in Aceton und Chloroform.

α-*p*-Anisyl-hydrohydrastinin,

erhalten durch Eintragen von Hydrastininchlorhydrat in eine aus Magnesium, Äther und *p*-Jodanisol bereitete Lösung, ist eine feste Verbindung, die aus absolutem Alkohol in langgestreckten Säulen, die bündelartig vereinigt sind, krystallisiert. Schmp. 98—99°.

$C_{18}H_{19}NO_3$. Ber. C 72.73, H 6.40.
Gef. » 73.11, 72.98, » 6.68, 6.64.

Die Base ist in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich.

Das Chlorhydrat kann durch Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base und nachfolgende Krystallisation aus Alkohol in Nadeln erhalten werden.

$C_{18}H_{19}NO_3, HCl$. Ber. Cl 10.6. Gef. Cl 10.9.

Das Bromhydrat krystallisiert aus der Lösung der Base in warmem Bromwasserstoff. Aus Alkohol Nadeln, Schmp. 243—244°.

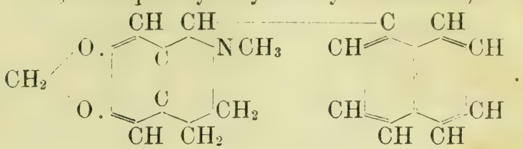
Das Jodhydrat bildet aus Alkohol Nadeln, Schmp. 223—224°.

0.2486 g Sbst.: 0.1362 g AgJ.

Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in Prismen, Schmp. 213—214°.

$C_{18}H_{19}NO_3, CH_3J$. Ber. J 28.97. Gef. J 29.35.

α,α-Naphthyl-hydrohydrastinin,



Die aus 6.2 g α-Naphthylbromid, 0.75 g Magnesium und trocknem Äther entstandene Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid wurde mit 3.2 g Hydrastininchlorhydrat versetzt. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung glatt vor sich. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbad war alles in Lösung gegangen. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser schied sich das Chlorhydrat des α-Naphthylhydrohydrastinins direkt aus. Es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, hierauf in heißem Wasser gelöst und die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie wurde dann mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in Form rhombischer Tafeln, die bei 125° sinterten und zwischen 127° und 128° schmolzen, erhalten wurde.

$C_{21}H_{19}NO_2$. Ber. C 79.45, H 6.25.
Gef. » 79.49, » 5.99.

Das Chlorhydrat, aus Alkohol krystallisiert, schmilzt bei 254—255°.

$C_{21}H_{19}NO_2, HCl$. Ber. Cl 10.02. Gef. Cl 10.03.

Das Bromhydrat scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Nädelchen, Schmp. 265°, ab.

$C_{21}H_{19}NO_2, HBr$. Ber. Br 20.1. Gef. Br 20.4.

Das Jodhydrat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, Schmp. 262°.

$C_{21}H_{19}NO_2, HJ$. Ber. J 28.5. Gef. J 28.74.

Das saure Sulfat, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Äther abgeschieden, bildet verfilzte Krystalle, die bei 225° sintern und bei 228—229° sich zersetzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

$C_{21}H_{19}NO_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 23.13. Gef. SO_4 23.28.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, die sich bei 201° zersetzen.

$C_{21}H_{19}NO_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 59.34, H 4.02.
Gef. » 60.05, » 4.03.

---

304. Frédéric Reverdin: Nitrierung der Nitrobenzoylderivate (*o*, *m* und *p*) des *p*-Anisidins.

(Eingegangen am 27. Juli 1911.)

Die Untersuchungen, die ich früher über die Nitrierung der Benzoylderivate des *p*-Aminophenols und *p*-Anisidins mit verschiedenen Mitarbeitern[1]) ausführte, ließen mich wahrnehmen, daß sich hierbei der Benzoylrest oft einer Nitrogruppe bemächtigt und daß dieselbe gewöhnlich in *meta*-Stellung eintritt.

Es schien mir von Interesse, zu prüfen, wie sich bei der Nitrierung diejenigen Derivate verhalten würden, bei denen diese Substitution des Benzoylrestes schon vorhanden war, und zu sehen, ob die verschiedenen Stellungen, welche die Nitrogruppe in diesem Rest einnehmen kann, einen Einfluß auf die Natur der Nitrierungsprodukte und ferner auf die Leichtigkeit hätten, mit der sich besonders die höchst nitrierten Derivate bilden. Ich wählte zum Beginn dieser Arbeit die drei isomeren Nitrobenzoyl-*p*-anisidine.

Diese Verbindungen, welche im Richterschen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen nicht angeführt sind, wurden hergestellt wie folgt:

o-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, $C_6H_4(OCH_3)^1[NH.C_7H_4O.NO_2(o)]^4$.

Man erhitzte im Wasserbad in alkoholischer Lösung 1 Mol. *o*-Nitrobenzoylchlorid mit 1 Mol. *p*-Anisidin und etwas mehr als 2 Mol. Natriumacetat. Das *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, welches in Alkohol nicht sehr löslich ist, fällt aus und erscheint nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, leicht gelben Nadeln vom Schmp. 170°. Die Verbindung ist löslich in kon-

---

[1]) Reverdin und Dresel, B. **38**, 1593 [1905]; Reverdin und Delétra, B. **39**, 125 [1906]; Reverdin und Cuisinier, B. **39**, 3793 [1906]; Reverdin und Dinner, B. **40**, 2848 [1907]; Reverdin und de Luc, B. **42**, 1523, 4109 [1909]; **43**, 1849 [1910].

zentriertem und verdünntem Alkohol und in Essigsäure. Sie ist schwer löslich in heißem Benzol und kalt löslich in Aceton.

0.1364 g Sbst.: 13 ccm N (11°, 697 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.51.

m-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. In gleicher Weise erhalten mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid. Krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelbgrünlichen Nadeln vom Schmp. 174.5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, darin löslich in der Hitze.

0.1495 g Sbst.: 14.6 ccm N (11°, 697 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.77.

p-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. *p*-Nitrobenzoylchlorid zersetzt sich leicht bei Gegenwart von Alkohol und liefert den Äthylester der *p*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 58°. Zur Gewinnung dieses dritten Körpers mischte ich die ätherischen Lösungen von 1 Mol. *p*-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. *p*-Anisidin. Das *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin fällt sogleich aus, und es genügt, nach Verjagen des Äthers zur Entfernung des überschüssigen *p*-Anisidinchlorhydrats den Rückstand mit angesäuertem Wasser zu waschen, um die Substanz fast rein und in quantitativer Ausbeute zu erhalten. In reinem Zustande stellt sie gelbe, leicht grünliche Nadeln vom Schmp. 197° dar. Weniger löslich in Alkohol, als die vorher beschriebenen Körper, heiß löslich in Eisessig, wenig löslich in Benzol auch in der Wärme.

0.1363 g Sbst.: 12.9 ccm N (12°, 698 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.41.

Bei den Nitrierungsversuchen, die ich beschreiben will, und bei welchen ich bemüht war, in vergleichender Weise zu denjenigen der vorangehenden Versuche vorzugehen, habe ich

1. Salpetersäure von D = 1.52 für sich einwirken lassen, indem die zu nitrierende Verbindung nach und nach in 10 Teile der Säure eingetragen wurde.

2. Dasselbe mit Säure D = 1.4.

3. Salpetersäure D = 1.52 in die Emulsion des zu nitrierenden Körpers in 10 Teilen Eisessig eingetragen.

4. Dasselbe mit Säure D = 1.4.

Das Einführen der Substanz oder der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur begonnen. Ich werde bei Beschreibung der Versuche, wo angängig, die hierbei erreichten Temperaturen angeben, sowie auch die Temperatur, auf welche man zur Beendigung der Reaktion erhitzte.

Die Nitrierung der Nitrobenzoylderivate des *p*-Anisidins hat in vielen Fällen Anlaß zur Bildung von Gemischen verschiedener, schwer zu trennender Nitrierungsprodukte gegeben, die zusammen krystalli-

sieren und oft Nebenprodukte der Reaktion darstellen. In dieser Niederschrift werde ich mich an die Hauptprodukte der Reaktion halten, die in sicherer Weise identifiziert werden konnten.

Die Konstitution der erhaltenen Nitroderivate, von denen die Rede sein wird, wurde endlich durch die Prüfung der Produkte ihrer schwefelsauren Verseifung festgestellt. Ich werde nicht in jedem einzelnen Falle auf die Verseifung zurückkommen, hingegen am Schluß dieser Arbeit die Beobachtungen zusammenfassen, welche diesbezüglich gemacht wurden; denn nicht alle erhaltenen Derivate verhalten sich hierbei in ähnlicher Weise.

Nitrierung von *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure D = 1.52. T = 35° und 70°. Trägt man das *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin in die Säure ein, so löst es sich sofort unter Erhöhung der Temperatur bis 35°. Erhitzt man einen Augenblick auf dem Wasserbade, so beginnt eine Entwicklung nitroser Dämpfe; man läßt hierauf erkalten. Als am folgenden Tage die Flüssigkeit in Wasser ausgegossen wurde, erhielt man ein Produkt, das nach Krystallisieren aus Eisessig mit Ausbeute von 25% einen ersten Körper vom Schmp. 250° ergab. Nach Reinigung mittels Aceton, in welchem er löslich ist, stellt er schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 255° dar.

Es ist das *o*-Nitrobenzoyl-trinitro-2.3.6-*p*-anisidin,

$$C_6H(OCH_3)^1(NO_2)_3^{2.3.6}[NH.C_7H_4O.NO_2(o)]^4.$$

0.1082 g Sbst.: 17 ccm N (23.5, 715 mm.)

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.02.

Diese Substanz ist löslich in heißer Essigsäure und in Alkohol, wenig oder unlöslich in Benzol.

Die essigsauren Mutterlaugen enthalten ein gelbes, schlecht krystallisierendes Gemisch, Schmp. 160—170°. Ich konnte daraus ebenfalls eine kleine Menge des im Kern trinitrierten Körpers isolieren; aber es sind außerdem hauptsächlich Dinitroderivate vorhanden, zweifellos Derivate wie diejenigen des folgenden Versuchs.

2. Mit Salpetersäre D = 1.4. T = 70°. Es bildet sich ein Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 60%, das schlecht bei 170° schmilzt und aus einem Gemisch besteht; denn bei der Verseifung liefert es Dinitro-2.3- und Dinitro-2.5 *p*-anisidin.

3. Mit Salpetersäure D = 1.52 und Essigsäure. T = 50°. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum folgenden Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es bildete sich mit 80-proz. Ausbeute ein Niederschlag von inhomogenen Krystallen, die nach Krystallisieren aus Alkohol zu 50% schöne, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 223° ergaben. Die Verbindung, wenig löslich in Alkohol sogar in der Hitze, löst sich besser in Essig-

säure und in kaltem Aceton. Es ist das *o*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2^{2.3}[NH.C_7H_4O.NO_2(o)].$$

0.1161 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 15.47. Gef. N 15.52.

Nach den Verseifungsversuchen mit den Nebenprodukten der Nitrierung bildete sich ebenfalls eine kleine Menge von *o*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.5-*p*-anisidin.

4. Mit Salpetersäure D = 1.4 und Essigsäure. T = 80°. Behandlung wie vorstehend; man erhielt ebenfalls 80 % einer krystallinen Verbindung in orangen Nadeln vom Schmp. 172°, welche aus *o*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin besteht.

$$C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3[NH.C_7H_4O.NO_2(o)]^4.$$

0.1298 g Sbst.: 15.6 ccm N (17.5°, 725 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.24. Gef. N 13.48.

Diese Substanz ist wenig löslich in Alkohol und kalter Essigsäure, aber löslich in der Hitze. Sie löst sich kalt in Aceton und heiß in Benzol.

Nitrierung von *m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure D = 1.52. T = 35—70°. Durch Abkühlen keine Fällung. Nach Ausgießen in Eiswasser, Filtrieren und Waschen erhielt man ungefähr 70 % eines Produkts vom Schmp. 210—220°. Die Verbindung ist wenig löslich in Essigsäure und liefert nach Reinigung in der Hauptsache das *m*-Nitrobenzoyl-trinitro-2.3.6-*p*-anisidin vom Schmp. 247°, das schon früher von de Luc und mir[1]) beschrieben worden ist.

Die essigsauren Mutterlaugen enthielten ein Gemisch von weniger hoch nitrierten Körpern, die bei 170—175° schmolzen. Dasselbe konnte jedoch nicht genügend für eine Identifizierung der Verbindungen gereinigt werden.

2. Mit Salpetersäure D = 1.4. T = 60—70°.

Das *m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin löst sich, indem es sich nitriert, nicht in der Säure. Das Reaktionsgemisch wird jedoch bei 60—70° flüssiger. Man ließ es bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage stehen. Nach dem Filtrieren enthielten die salpetersauren Mutterlaugen nur eine unbedeutende Menge Substanz, die vernachlässigt wurde. Der Niederschlag, welcher 100 % entspricht, ist gelb und schmilzt bei 170—175°. Wahrscheinlich liegt dasselbe Gemenge vor, wie aus den Mutterlaugen des vorhergehenden Versuchs. Die verschiedenen Verbindungen, aus denen es besteht, konnten durch wiederholte Reinigungen und Krystallisationen nicht genügend gereinigt wer-

[1]) B. **42**, 1523 [1909]; **43**, 1849 [1910].

den, aber ich konnte mich davon überzeugen, teils indem ich das Studium der bei den folgenden Versuchen erhaltenen Produkte in Betracht zog, teils in Rücksicht auf die Verseifungsversuche und spätere Nitrierung, daß das Gemisch jedenfalls *m*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin vom Schmp. 165—166° (orange) und Dinitro-2.3 vom Schmp. 218° (gelb) enthielt.

3. Mit Salpetersäure D = 1.52 und Essigsäure T = 50—60°. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Lösung scheidet 70% Krystalle ab. Blassgelbe Nadeln vom Schmp. 218°. Diese Verbindung, die sofort rein erhalten wurde, ist das m-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2^{2.3}[NH.C_7H_4O.NO_2(m)]^4.$$

Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, sogar in der Wärme, löslich in konzentrierter und verdünnter Essigsäure, kalt löslich in Aceton.

0.1460 g Sbst.: 20.5 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.68.

Er gibt durch nachfolgende Nitrierung mit Salpetersäure D = 1.52 das im Kern trinitrierte Derivat vom Schmp. 247°.

Die salpeter-essigsauren Mutterlaugen obiger Verbindung enthalten ein Gemisch von Nitroderivaten, aus welchem ich kein charakteristisches Produkt isolieren konnte. Das Gemenge schmilzt annähernd zwischen 170—175° und, da es bei nachfolgender Nitrierung das Derivat vom Schmp. 218° liefert, ist anzunehmen, daß es in der Hauptsache das Produkt vom Schmp. 165—166° enthält. Ich konnte daraus immerhin eine in schönen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 192° krystallisierende Verbindung gewinnen, die nach ihrer Analyse ein Trinitroderivat sein würde. Die Menge war jedoch zu gering, als daß ein eingehenderes Studium des Körpers möglich gewesen wäre.

4. Mit Salpetersäure D = 1.4 und Essigsäure. T = 80°. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Lösung ergibt als Niederschlag ein krystallines Gemenge, das hauptsächlich ein oranges Produkt vom Schmp. 165—166° enthält und das gelbe Derivat vom Schmp. 218°, von dem soeben die Rede war. Das orange Produkt ist das *m*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin,

$$C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3[NH.C_7H_4O.NO_2(m)]^4.$$

Diese Verbindung ist heiß löslich in konzentriertem und verdünntem Alkohol, kalt löslich in Essigsäure und Aceton. Sie liefert durch nachfolgende Nitrierung das Derivat vom Schmp. 218°.

0.1526 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.99.

Nitrierung von *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure D = 1.52. T = 45° und 50°. Durch Abkühlen scheidet sich ein gelbes, krystallines Produkt ab, das nach

Umkrystallisieren aus Essigsäure zu 40% einen über 220° schmelzenden Körper ergibt, der nach weiterer Reinigung in verfilzten, weißen Nadeln vom Schmp. 253° vorliegt. Es ist das *p*-Nitrobenzoyl-trinitro-2.3.6-*p*-anisidin,

$$C_6H(OCH_3)^1(NO_2)_3^{2.3.6}[NH.C_7H_4O.NO_2(p)]^4.$$

Dieses Derivat ist sehr wenig löslich in Alkohol, sehr löslich in Aceton, löst sich ebenfalls in Salpetersäure D = 1.4, aus welcher es sich krystallinisch abscheidet.

0.1417 g Sbst.: 21.8 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.17.

Die Mutterlaugen, aus welchen man 53% des Reaktionsprodukts gewann, enthalten ein Gemisch, das hauptsächlich aus dem oben beschriebenen Körper besteht und ein Derivat vom Schmp. 208°, von dem weiter unten die Rede sein wird.

. M Salpetersäure D = 1.4. T = 50°.

Das Reaktionsgemisch ging bei diesem Versuch nicht in Lösung, wurde jedoch flüssiger und färbte sich gelborange. Man erhielt 110% eines schlecht schmelzenden Produktes, das, nachdem es aus Eisessig krystallisiert war, zu 85% gelborange Krystalle ergab, die immer noch undeutlich bei 200° schmolzen. Nach wiederholter Reinigung mittels Essigsäure erhielt man endlich das reine Produkt vom Schmp. 204° in orangefarbenen Nadeln

Es ist das *p*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-a sidin,

$$C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3[NH.C_7H_4O.NO_2(p)]$$

Diese Verbindung ist in Alkohol sogar in der Hitze nicht sehr löslich. Sie löst sich leicht in heißer Essigsäure und in Aceton und liefert durch Nitrierung mit Salpetersäure D = 1.52 in essigsaurer Lösung bei 42° den Körper vom Schmp. 208°, der im folgenden Versuch beschrieben ist. Es ist dies die beste Herstellungsmethode für dieses Produkt.

0.1444 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.00.

3. Mit Salpetersäure D = 1.52 und Essigsäure. T = 70°. Nach vollendeter Reaktion läßt man die Lösung erkalten; es scheiden sich mit einer Ausbeute von 70% citronengelbe, verfilzte Krystalle ab. Nach Reinigung mittels Essigsäure schmelzen diese Krystalle bei 208°. Sie sind *p*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2^{2.3}[NH.C_7H_4O.NO_2(p)]^4.$$

Diese Verbindung ist heiß löslich in absolutem und verdünntem Alkohol, sowie in Eisessig. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Aceton.

0.1449 g Sbst.: 20.4 ccm N (14°, 714 mm).

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.73.

Die salpeter-essigsauren Mutterlaugen enthalten eine kleine Menge anderer Nitroderivate, die nicht rein erhalten und identifiziert werden konnten.

4. Mit Salpetersäure D = 1.4 und Essigsäure. T = 100°. Man mußte bis auf 100° erhitzen, um völlige Lösung zu erzielen. Beim Abkühlen scheiden sich 60 % des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidins vom Schmp. 204° ab. Die salpeter-essigsauren Mutterlaugen enthalten neben dem Hauptprodukt ein Gemisch von höher nitrierten Nebenprodukten.

In einem Versuch bei niedrigerer Temperatur, bei dem keine völlige Lösung herbeigeführt wurde, indem man nur bis 55° erwärmte, erhielt man 85—90 % der Verbindung vom Schmp. 204° und aus den salpeter-essigsauren Mutterlaugen wurden die höher nitrierten Derivate vom Schmp. 208° und 253° gewonnen.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Nitrierung der drei isomeren Nitrobenzoylderivate des *p*-Anisidins allgemein Veranlassung zur Bildung von, in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppen im Kern, ähnlichen Produkten gibt, die hauptsächlich dem Nitro-3-*p*-anisidin, dem Dinitro-2.3-*p*-anisidin und dem Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin entsprechen.

Nebenbei sei bemerkt, daß die im Kern mononitrierten Derivate orange sind, die dinitrierten citronengelb, die trinitrierten farblos.

Vergleicht man jetzt die Nitrierungsversuche mit denjenigen, die unter den gleichen Bedingungen mit dem Benzoyl-*p*-anisidin gemacht wurden, so bemerkt man einen einzigen, wichtigen Unterschied. Bei den Nitrobenzoyl-*p*-anisidinen bildet sich das im Kern trinitrierte Derivat immer direkt in mehr oder weniger großer Menge bei Einwirkung von Salpetersäure D = 1.52 (25—70 % vor völliger Reinigung), während sich mit Benzoyl-*p*-anisidin unter den gleichen Verhältnissen nur eine viel geringere Menge bildet. Man muß, um das im Kern trinitrierte Derivat herzustellen, ausgehend von Benzoyl-*p*-anisidin, die Reaktion in zwei Phasen durchführen.

Die Gegenwart einer Nitrogruppe im Benzoylrest würde also die Nitrierung begünstigen, sei es, weil so die Salpetersäure konzentrierter bleiben muß, sei es wegen der dem Molekül verliehenen größeren Acidität. Die Stellung der Nitrogruppe im Benzoylrest scheint jedoch keinen bestimmten Einfluß zu haben [1]).

[1]) Ich beschrieb früher (B. 42, 1527 [1909]) mit dem Schmp. 194—195° und der Angabe, es bilde hellgelbe, nicht gut ausgebildete Nadeln, ein Produkt, dem ich nach Resultat der Analyse und der Verseifung die Formel eines Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidins zuschrieb, immerhin ohne

Endlich machte ich in Bezug auf die schwefelsaure Verseifung folgende Beobachtungen. Alle Derivate des *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins sind durch die gewöhnlichen Methoden, d. h. indem man in konzentrierter Schwefelsäure löst und 1—1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, leicht verseifbar.

Das *o*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin vom Schmp. 172° gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische blaugrüne Färbung, die nachher in braun übergeht.

Die drei isomeren, im Kern trinitrierten Derivate sind ebenfalls durch dasselbe Verfahren leicht verseifbar.

Die im Kerne mono- und dinitrierten Derivate des *m*- und *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins unterziehen sich hingegen viel weniger leicht dieser Operation. Es gelang trotzdem, sie behufs Identifizierung zu verseifen, indem man tropfenweise Wasser zur schwefelsauren oder schwefelsauren-essigsauren Lösung zugab. In allen diesen Fällen erfordert der Vorgang jedoch ziemlich viel Zeit, 8—12 Stunden, und viel Vorsicht beim Zufügen des Wassers, damit in der Lösung ein verfrühter Niederschlag vermieden wird.

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, daß Schwierigkeiten bei der Verseifung von gewissen, durch Nitrierung des Benzoyl-*p*-anisidins erhaltenen Derivaten schon früher wahrgenommen wurden[1]), Schwierigkeiten, die wahrscheinlich davon herrührten, daß die Benzoylgruppe in einer für diese Operation ungünstigen Stellung nitriert worden war.

Ich gedenke, diese Untersuchungen an anderen acylierten Derivaten mit mehr oder weniger sauren Resten weiterzuführen.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Angabe der Stellung der Nitrogruppe im Benzoylrest. Aus den jetzigen Versuchen geht hervor, daß dieses Produkt zweifellos ein Gemisch sein mußte, das eine gewisse Menge des im Kern dinitrierten Derivates enthielt. Der Körper ist deshalb aus der chemischen Literatur zu streichen (vgl. Richter, Lex. der Kohlenstoffverb., S. 2710, 8. Zeile v. oben).

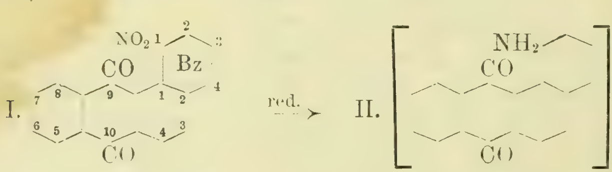
[1]) B. **42**, 1523 [1909] und **43**, 1849 [1910].

305. R. Scholl: Über das Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthrachinon-Derivaten.

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

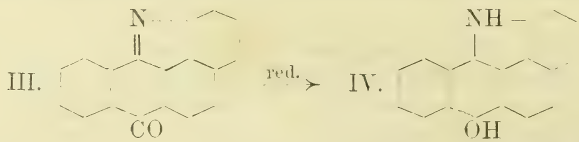
1.2-Benz-anthrachinon[1]) (Naphthanthrachinon nach Graebe) gibt, mit einer Mischung von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid nitriert, ein Gemisch zweier gelber Mononitroderivate $C_{18}H_9O_4N$ von den Schmp. 277—278° und 250—251°. Wird das höher schmelzende Isomere reduziert, zweckmäßig mittels Phenylhydrazins, so erhält man nicht das entsprechende Amin $C_{18}H_{11}O_2N$, sondern eine grüne Verbindung $C_{18}H_{11}ON$, die sich in Natronlauge zu einer braunen Küpe löst, aus welcher Luft eine um 2 Wasserstoffatome ärmere braune Verbindung $C_{18}H_9ON$ ausscheidet.

Diese Vorgänge finden ihre Erklärung in der Annahme, daß das Nitro-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 277—278° nach Formel I konstituiert ist, daß das entsprechende Amin der Formel II nicht beständig ist,



Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon — Bz-1-Amino-1.2-benz-anthrachinon

sondern sofort infolge Wasseraustritts zwischen Amido- und benachbarter Carbonylgruppe in die Anhydroverbindung III verwandelt wird, und diese, durch weitere Reduktion in die Dihydroverbindung IV.



2.9-(*N*)-Indolo-anthron — *O, N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron.

Die Dihydroverbindung ist als Amidophenol alkalilöslich und wird in dieser Lösung wie Anthrahydrochinon durch Luftsauerstoff oxydiert unter Rückbildung der Verbindung von Formel III. Diese, welche eine Kombination von Anthrachinon- und Indol-Kern darstellt und welche ich deshalb nach dem neulich mitgeteilten Nomenklaturprinzip[2]) als 2.9-(*N*)-Indolo-anthron bezeichne, verdient ein be-

[1]) Nomenklatur nach Scholl, B. **44**, 1662 [1911]. [2]) a. a. O.

sonderes Interesse, weil sie, im Gegensatz zum Anthrachinon und meines Wissens allen bisher bekannten Anthrachinonderivaten, ausgesprochen chinoide Eigenschaften zeigt[1]).

Einen guten Maßstab für den chinoiden Charakter einer Verbindung bietet u. a. ihr Verhalten gegenüber Phenylhydrazin[2]). *p*-Benzochinon wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig angegriffen und unter zischender Stickstoffentwicklung reduziert. Dasselbe Verhalten zeigen *o*- und in schwächerem Maße *p*-Naphthochinon. Anthrachinon dagegen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und wird erst beim Erhitzen — von etwa 100° an erkennbar, aber erst bei 160° in nennenswertem Maße — in gleichmäßig verlaufender Reaktion zu Anthrahydrochinon reduziert. Wie diese Stammkörper verhalten sich ihre näheren und vielfach auch entfernteren Abkömmlinge. Chinondiimid zeigt typisch chinoide Eigenschaften[3]), Chinonazin reagiert mit unverdünntem Phenylhydrazin unter Verpuffung[4]); andererseits erweisen sich die Derivate des Anthrachinons und 1.2-Benz-anthrachinons (»Naphthanthrachinons«), auch jene von chinonimidartiger Struktur, wie 1-Oxy-2-amino-anthrachinon-imid[5]) und Flavanthren, bei gewöhnlicher Temperatur völlig wirkungslos gegen Phenylhydrazin.

Beim Anthrachinon und seinen Derivaten sind also die typischen Chinonmerkmale verschwunden, diese Körper verhalten sich im wesentlichen wie gewöhnliche Diketone.

Höchst bemerkenswert ist daher das abweichende Verhalten des 2.9-(*N*)-Indolo-anthrons. Es reagiert mit Phenylhydrazin wie Benzochinon und wird bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Stickstoffentwicklung zu *O*, *N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron (IV) reduziert. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur in benzolischer oder ätherischer Lösung rasch oxydierend auf Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure, färbt Hämatoxylin in Alkohol langsam schwach rot, bläut aber Guajac-Harz-Lösung nicht, steht also hinsichtlich seiner chinoiden Natur etwa neben *o*-Naphthochinon[6]). Im Zusammenhang mit diesem Verhalten steht eine verhältnismäßig große Beständigkeit der Dihydroverbindung im Vergleiche mit Anthrahydrochinon.

---

[1]) Das chinoide Verhalten des 1.2-Anthrachinons und der Anthradichinone (vgl. Gnehm, die Anthracenfarbstoffe, S. 70 [1897]) kommt hier nicht in Frage, da es sich nicht auf den mittleren Kern bezieht.

[2]) Man vgl. auch Willstätter und Cramer, B. **43**, 2976 [1910].

[3]) Willstätter und Mayer, B. **37**, 1505 [1904].

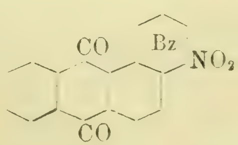
[4]) Willstätter und Benz, B. **39**, 3489 [1906].

[5]) Scholl und Parthey, B. **39**, 1201 [1906].

[6]) Vgl. Willstätter und Parnas, B. **40**, 1408 [1907].

Willstätter und Parnas[1]) haben den Abfall in der Stärke der chinoiden Eigenschaften vom Benzochinon und *amphi*-Naphthochinon über *o*- und *p*-Naphthochinon zum Anthrachinon darauf zurückgeführt, daß bei *o*- und *p*-Naphthochinon die eine, bei Anthrachinon beide Äthylengruppen Bestandteile von Benzolkernen geworden sind, also ihre äthenoide Natur eingebüßt haben. Die Übertragung dieser Auffassung auf das 2.9-(*N*)-Indolo-anthron führt zu der Annahme, daß hier wenigstens eine der beiden fraglichen benzoiden Bindungen wieder äthenoid geworden ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß durch die Angliederung des pyrrol-artigen Kernes mit einer von der im Pyrrol stark abweichenden Verteilung der Valenzen ein Stickstoffatom bzw. eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung von höchst ungesättigtem Charakter entsteht, was die Umwandlung einer benachbarten benzoiden in eine äthenoide Bindung und damit zugleich das Erwachen der im Anthrachinon schlummernden chinoiden Eigenschaften zur Folge hat.

Was das zweite isomere Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Schmp. 250—251°) betrifft, so ergibt sich seine Konstitution aus folgenden Überlegungen. Es wird durch Reduktion in ein rotes Amino-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 215° verwandelt, das in der Kalischmelze oder mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol keinen Küpenfarbstoff gibt. Da sowohl 1- und 2-Amino-anthrachinon, als auch das Amino-1.2-benz-anthrachinon des D. R. P. 230 455 [1910] — gemäß seiner Darstellung aus *α*-Chlor-naphthalin wahrscheinlich 3-Amino-1.2-benz-anthrachinon — mit schmelzendem Kali bzw. Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol Küpenfarbstoffe geben, so ist anzunehmen, daß in fraglichem Amino-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 215° die Amidogruppe nicht im Anthrachinonkerne, sondern in dem angegliederten Benzolkerne steht[2]). Da ferner die Nitrogruppe bei der direkten Nitrierung des Naphthalins ausschließlich die *α*-Stellungen aufsucht (1-Nitro-, 1.5- und 1.8-Dinitro-naphthalin), muß man schließen, daß sich die Nitrogruppe im Nitro-1.2-benz-anthrachinon vom Schmp. 250—251° in der allein noch in Betracht kommenden *α*-Stellung, d. i. der Bz-4-Stellung befindet, der Verbindung also die Konstitutionsformel

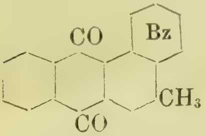
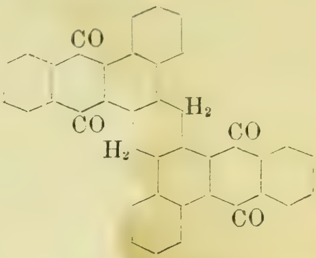
V. 

zukommt.

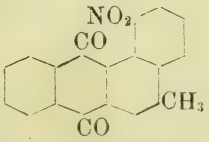
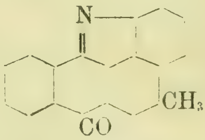
[1]) B. 40, 1408 [1907].

[2]) Über weitere isomere Amino-1.2-benz-anthrachinone siehe das D. R. P. 234 917 der B. A. S. F.

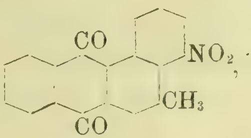
Die Feststellung dieser Tatsache hat im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen zu einer Erkenntnis geführt, der vielleicht eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Es wurde auch das bisher unbekannte, aus α-Methyl-naphthalin erhältliche Methyl-1.2-benz-anthrachinon in den Kreis der Untersuchung gezogen. Da diese Verbindung, nach dem Verfahren der Darstellung von Anthraflavon [1]) aus 2-Methyl-anthrachinon, mit alkoholischem Kali verschmolzen ein Dibenz-anthraflavon der Formel VII [2]) gibt, muß es 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon (Formel VI) sein.

VI.  alkoh. ⟶ KOH VII. 

Dieses 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon liefert bei der Nitrierung im Gegensatz zur nicht methylierten Verbindung nur ein einziges Mononitroderivat, das durch Reduktion in ein 3-Methyl-2.9-(*N*)-indolo-anthron der Formel IX von wiederum typisch chinoiden Eigenschaften verwandelt werden kann, selbst also die Konstitution VIII eines 3-Methyl-Bz-1-nitro-1.2-benz-anthrachinons haben muß.

VIII.  ⟶ IX. 

Ein isomeres Bz-4-Nitro-derivat wie in der nicht methylierten Reihe, von der Formel



konnte hier nicht beobachtet werden, entsteht also, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge. Das in α-Stellung des Naphtha-

---

[1]) B. A. S. F., D. R. P. 199 756 (M. H. Isler); R. Bohn, B. 43, 1001 [1910].

[2]) Über die Konstitution des Anthraflavons und dieses Dibenz-anthraflavons soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

linkernes befindliche Methyl verhindert bzw. erschwert also, offenbar aus sterischen Gründen, den Eintritt der Nitrogruppe in die benachbarte *peri*-Stellung. Es erinnert das an die von Kehrmann und anderen festgestellten sterischen Einflüsse von Substituenten auf die Substitution von Kernwasserstoff im Benzol[1]) und andere ähnliche Erscheinungen. Die Untersuchung α-substituierter, im besonderen α-alkylierter Naphthaline in dieser Richtung wäre für die weitere Kenntnis und Abgrenzung des Gebietes dieser Erscheinung nicht unerwünscht.

Der folgende Abschnitt enthält die experimentellen Einzelheiten der Versuche mit 1.2-Benz-anthrachinon. Über die Versuche mit 3-Methyl-1.2-benz-anthrachinon soll in einer besonderen Mitteilung an anderem Orte berichtet werden.

Experimentelles. Bearbeitet mit G. von Wolodkowitsch.

Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Formel I).

Die Nitrierung des 1.2-Benz-anthrachinons[2]) wurde nach dem Ortonschen Verfahren[3]) mit einer Mischung von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid ausgeführt. 15 ccm nach Franchimont[4]) durch einen Luftstrom bei 80° entfärbter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 wurden unter Eiskühlung mit 12 ccm Eisessig und 3 ccm Essigsäureanhydrid vermischt und nach Zusatz von etwas Harnstoff bei 0° 1 g gepulvertes 1.2-Benz-anthrachinon eingetragen. Man bringt auf Zimmertemperatur, wobei im Verlaufe von etwa 15 Minuten alles in Lösung geht. Nach weiteren 15—20 Minuten beginnt die Ausscheidung gelber Krystalle, was man durch Zufügen von Eisessig beschleunigt. Man filtriert vom Niederschlage ab und wäscht ihn mit einer Mischung von 1 Tl. genannter Salpetersäure mit 2 Tln. Eisessig, dann mit Eisessig allein und schließlich mit Alkohol und Äther. Durch Eingießen des Filtrats in Wasser erhält man eine weitere Menge des Reaktionsproduktes in weniger reiner Form.

Dieses Produkt ist eine Mischung von Bz-1- und Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform von einander getrennt werden können. Ersteres ist sehr schwer, letzteres verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Chloroform. Man kocht das Produkt mehrmals je ¼ Stunde mit 20—30 Tln. Chloro-

---

[1]) Siehe A. Werners Lehrbuch der Stereochemie S. 438 [1904].

[2]) Über die Nitrierung des 1.2-Benz-anthrachinons findet sich in der Literatur nur eine kurze Bemerkung von Heller und Schülke (B. **41**, 3634 [1908]), daß sie mit konzentrierter Salpetersäure nicht in einheitlicher Weise erfolgt.

[3]) B. **40**, 370 [1907]. [4]) R. **2**, 329 [1884].

form aus, bis nur noch sehr wenig in Lösung geht und krystallisiert das Ungelöste aus siedendem Benzol bis zum Schmp. 277—278°. Das ist reines Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon.

Für die Analyse wurde bei 160° gewichtsbeständig gemacht.

0.1125 g Sbst.: 0.2920 g CO_2, 0.0310 g H_2O. — 0.1715 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{18}H_9O_4N$. Ber. C 71.26, H 2.97, N 4.63.
Gef. » 70.79, » 3.08, » 4.96.

Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon bildet gelbe Tafeln oder Prismen, ist in der Kälte so gut wie unlöslich in den meisten Mitteln, in der Siedehitze verhältnismaßig leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. In Vitriolöl löst es sich orangerot.

Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon (Formel V).

Die Chloroform-Extrakte des rohen Nitroproduktes werden zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst aus Nitrobenzol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält feine Krystallnadeln vom Schmp. 250—251°.

0.1550 g Sbst.: 0.4035 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1235 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{18}H_9O_4N$. Ber. C 71.26, H 2.97, N 4.63.
Gef. » 71.00, » 3.18, » 4.96.

Die Verbindung ist auch in der Siedehitze unlöslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist orangerot.

Bz-4-Amino-1.2-benz-anthrachinon.

Man erhitzt Bz-4-Nitro-1.2-benz-anthrachinon entweder in üblicher Weise mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfid $^1/_2$ Stunde zum Sieden oder einfacher mit 5 Tln. siedendem Phenylhydrazin einige wenige Minuten. In letzterem Falle gießt man die erkaltete Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure, filtriert vom Niederschlage und krystallisiert ihn aus siedendem Toluol oder Nitrobenzol. Man erhält rote Krystalle vom Schmp. 215°.

0.3060 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.14. Gef. N 5.43.

Bz-4-Amino-1.2-benz-anthrachinon ist unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Chloroform, Benzol und löst sich in Vitriolöl mit rotbrauner Farbe. Die alkalisch bereitete Hydrosulfitküpe ist gelbrot und zeigt keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Mit Ätzkali mit oder ohne Alkohol

bis 300° verschmolzen, gibt es keinen Küpenfarbstoff, desgleichen nicht mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol.

O,*N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron (Formel IV).

Man erhitzt 1 Tl. Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon mit 5 Tln. Phenylhydrazin 5 Minuten zum Sieden, gießt nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure, filtriert von dem Niederschlage ab, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure und Wasser und trocknet im Vakuum neben konzentrierter Schwefelsäure.

0.1760 g Sbst.: 0.5375 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.4150 g Sbst.: 21.2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{18}H_{11}ON$. Ber. C 84.01, H 4.31, N 5.45.
Gef. » 83.29, » 4.48, » 5.76.

In reinerer Form erhält man die Verbindung durch Auflösen in heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz einer Prise Natriumhydrosulfit (wegen der Luftempfindlichkeit der alkalischen Lösung), Filtrieren von dem wenigen Unlöslichen und Wiederausfällen durch Eingießen des Filtrates in verdünnte Essigsäure. Zur Verhütung der Beimengung von Schwefel wird sofort filtriert[1]). In krystalliner Form läßt sich die Verbindung nicht erhalten.

O,*N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron ist als trocknes Pulver grün, gibt aber braune bis braunrote Lösungen mit grüner Fluorescenz. Seine Löslichkeit ist im allgemeinen gering, ziemlich gut in siedendem Eisessig und Chloroform. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotbraun. An der Luft oxydiert es sich langsam zu 2.9-(*N*)-Indolo-anthron (siehe unten).

Als Amidophenol löst es sich Natronlauge und zwar zu einer luftempfindlichen, rot- bis braungelben Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach anfärbt. Beim Verhängen werden diese Färbungen langsam violettbraun.

2.9-(*N*)-Indolo-anthron (Formel III).

Man löst *O*, *N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron in heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz einer Prise Natriumhydrosulfit, filtriert sofort und schickt einen Luftstrom durch das braune Filtrat. Die Flüssigkeit wird bald farblos, und das 2.9-(*N*)-Indolo-anthron scheidet sich in violettbraunen Flocken aus. Man filtriert, wäscht

[1]) Wird amorphes Bz-1-Nitro-1.2-benz-anthrachinon mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfid zum Sieden erhitzt, so entsteht alsbald eine fast schwarze Lösung. Sie enthält vielleicht gleichfalls Dihydro-indolo-anthron, aber in weniger reiner Form.

den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn bei 130°. In krystallinischer Form läßt die Verbindung sich nicht erhalten. Sie sintert bei etwa 160° und wird dabei wahrscheinlich polymerisiert. Ein Schmelzen tritt bis 360° nicht ein.

0.5560 g Sbst.: 1.7260 g CO_2, 0.1840 g H_2O. — 0.2610 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{18}H_9ON$. Ber. C 84.68, H 3.56, N 5.49.
Gef. » 84.66, » 3.70, » 5.59.

2.9-(*N*)-Indolo-anthron ist im allgemeinen schwerer löslich als seine Dihydroverbindung, unlöslich in Alkohol und Äther, verhältnismäßig leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol mit rotbrauner Farbe, mit derselben Farbe auch in Vitriolöl. Neigung, sich beim Erhitzen mit den genannten indifferenten Lösungsmiteln zu polymerisieren, scheint es im Gegensatz zum homologen 3-Methyl-2.9-(*N*)-indolo-anthron[1]) nicht zu haben.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des 2.9-(*N*)-Indolo-anthrons gegen Phenylhydrazin. Es reagiert damit bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und wird zu *O*,*N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthron reduziert, das beim Aufnehmen der Reaktionsflüssigkeit in verdünnter Essigsäure in grünen Flocken zurückbleibt. Es wirkt ferner bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer oder benzolischer Lösung rasch oxydierend auf schweflige Säure und auf Jodwasserstoffsäure, in alkoholischer Lösung langsam schwach rötend auf Hämatoxylin, bläut aber Guajakharz-Lösung nicht. Mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit erwärmt, gibt es eine gelbrote bis braunrote Küpe, die identisch ist mit der Lösung des *O*,*N*-Dihydro-2.9-(*N*)-indolo-anthrons in verdünnter Natronlauge und auch die gleichen färberischen Eigenschaften zeigt.

[1]) Siehe in einem der nächsten Hefte der Wiener Monatshefte.

306. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann: Über Arsenide. I. (Eisen- und Manganarsenide.)

[Aus dem Anorganischen und Eisenhüttenmännischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1911; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Hilpert.)

Die Darstellung reiner Metallarsenide durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten ist wegen der großen Flüchtigkeit des Arsens nur schwer durchzuführen. So erhielten wir, als im Anschluß an Literaturangaben versucht wurde, das Eisenarsenid FeAs durch Erhitzen von gepulvertem Eisen mit einem starken Überschuß von Arsen im Wasserstoffstrom herzustellen, ein Produkt, dessen Eisengehalt den theoretisch verlangten weit überstieg. Von anderen Methoden seien noch erwähnt: Reduktion von Eisenarseniat, von arseniger Säure mit einem Gemisch von Metall und Kohle. Diese Wege zur Darstellung besitzen vor allem den Nachteil, daß durch sie nicht der Nachweis geführt werden kann, ob die entstandenen Produkte wirklich reine chemische Verbindungen bilden. Dieser Nachweis ist um so schwieriger zu erbringen, als die gewöhnlichen chemischen Untersuchungs- und Reinigungsmethoden hier versagen. Auch die sog. thermische Analyse gestattet wegen der Flüchtigkeit des Arsens die Untersuchung nur in beschränkten Konzentrationsintervallen, und es erscheint durchaus fraglich, ob man die Interpretation von Abkühlungskurven als vollgültigen Nachweis einer chemischen Verbindung betrachten darf, wenn damit lediglich die Beobachtung von Oberflächenschliffen verbunden wird. Welche Schwierigkeiten hierbei auftreten, zeigt deutlich das von K. Friedrich[1]) aufgestellte Schmelzdiagramm, in dem zwischen den Konzentrationen Fe_2As und FeAs ganz eigentümliche thermische Effekte verzeichnet sind.

Wir versuchten nun, gerade diejenige Eigenschaft des Arsens für die präparative Darstellung nutzbar zu machen, welche bei anderen Verfahren hinderlich ist, nämlich den hohen Dampfdruck, und es gelang in der Tat leicht, einfach durch Einwirkung von Arsendampf unter Druck und bei hohen Temperaturen chemisch reine Arsenide zu erzeugen, ohne daß dazu Schmelzung notwendig gewesen wäre. Auf diese Weise entstehen natürlich nur die stabilen Metallarsenide, deren Tension kleiner ist als die des reinen Arsens, wenn nämlich dieses bei der Darstellung im Überschuß angewandt wird.

Die experimentelle Durchführung ist sehr einfach. Das fein gepulverte Metall wird mit überschüssigem Arsen in einem Schießrohr

[1]) Metallurgie **1907**, 129.

aus Jenaer Glas 6—8 Stunden auf 700° erhitzt, also weit über den Siedepunkt des Arsens. Überraschenderweise halten die Röhren auch bei diesen Temperaturen noch die großen Drucke aus, und diese Eigenschaft ist um so wichtiger, als natürlich metallene Autoklaven nicht zur Verwendung kommen können. Nach dem Erkalten findet man das fast chemisch reine Arsenid mechanisch getrennt von dem an der Rohrwandung kondensierten Arsen, und durch einfache Weiterbehandlung kann es analysenrein erhalten werden.

Auf diese Weise konnte aus Ferrum reductum leicht die reine Verbindung $FeAs_2$ dargestellt werden. Der Charakter als chemische Verbindung ist ohne weiteres dadurch gekennzeichnet, daß auch bei einem großen Überschuß von Arsen stets lediglich ein genau der obigen Formel entsprechendes Produkt entsteht. Bei der einfachen chemischen Zusammensetzung erscheint es ausgeschlossen, daß es sich hier etwa nur um eine Löslichkeitsgrenze handelt. Der Schmelzpunkt des Produktes wurde im zugeschmolzenen Quarzrohr als bei etwa 1000° liegend bestimmt. In der Natur kommt $FeAs_2$ als Lösung A vor, isomorph mit Markasit FeS_2.

Durch Abdestillieren des Arsens bei 700° im Wasserstoffstrom kann man aus diesem Produkt die Verbindung FeAs darstellen. Es tritt Gewichtskonstanz ein, sobald die Zusammensetzung derselben erreicht ist. Zu demselben Ziel gelangt man übrigens auch durch eine längere Einwirkung berechneter Mengen Arsen auf Eisen im Schießrohr.

Die eben beschriebene, einfache Darstellungsmethode wandten wir nun auf das Mangan an, dessen Arsenide besonderes Interesse wegen ihrer ferromagnetischen Eigenschaften besitzen. Es sind jedoch hier in der Literatur einige Widersprüche vorhanden. Während Heusler die Manganarsenide gemeinhin als ferromagnetisch schildert, ohne dabei bestimmte chemische Zusammensetzungen im Auge zu haben, erhielt Wedekind, dem wir unsere bisherigen chemischen Kenntnisse über diese Körper verdanken, die Verbindung MnAs auf aluminothermischem Wege und zwar als unmagnetische Substanz. Den Widerspruch mit den Ergebnissen Heuslers behob Wedekind durch die Angabe, daß das magnetische MnAs beim Erhitzen an der Luft in die magnetisierbare Verbindung Mn_2As übergehe[2]). In einer späteren ausführlichen Arbeit[3]) findet sich die Angabe: »Beim Erhitzen wird dasselbe (MnAs) magnetisch, aber nicht durch Umwandlung,

[1]) Z. a. Ch. **17**, 259 [1904].

[2]) Z. El. Ch. **9**, 850 [1905]. Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **4**, 412 [1905]. B. **40**, 1260 [1907].

[3]) Ph. Ch. **66**, 616 [1909].

sondern durch Bildung eines Oxydationsproduktes«. Danach konnten die Eigenschaften des reinen Manganarsenids noch nicht als geklärt gelten, und vor allem bot die aluminothermische Darstellungsmethode keineswegs die Gewähr, daß wirklich chemisch reine Verbindungen erzielt worden sind.

Bei der Anwendung des Schießrohres bei 750° erhielten wir ohne Schwierigkeiten die reine Verbindung Mn As, die auch bei einem großen Überschuß von Arsen als einziges Produkt entsteht. Sie besitzt bei gewöhnlicher Temperatur stark ferromagnetische Eigenschaften, die jedoch schon beim Erwärmen auf 40—50° in reversibler Weise verschwinden. Die quantitative Verfolgung dieses Vorgangs wurde auf ballistischem Wege durchgeführt und zwar unter den Prinzipien, welche vor kurzem veröffentlicht worden sind[1]). In Figur 1, welche die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der

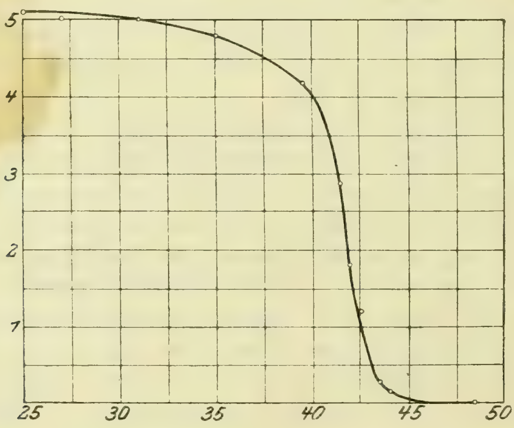


Fig. 1.

Temperatur veranschaulicht, sind auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate die den Magnetisierungsintensitäten proportionalen Verstärkungen der Ausschläge des Spiegelgalvanometers aufgetragen (für eine Feldstärke von 400 cgs). Man sieht dabei deutlich, daß das Phänomen keineswegs sprunghaft, sondern innerhalb einer Temperaturzone vor sich geht.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Manganarsenid sofort. Dagegen kann man im Wasserstoffstrom das Arsen schon bei 500° abdestillieren und so zu arsenärmeren Produkten gelangen, wobei jedoch bestimmte Haltepunkte nicht auftreten. Zugleich wurde noch

[1]) B. 44, 1640 [1911].

die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von dem Arsengehalt untersucht (Figur 2. Auf der Abszisse sind die % As, auf der Ordinate die Magnetisierbarkeiten aufgetragen.) Das Maximum derselben liegt jedenfalls bei der Zusammensetzung MnAs; sie nimmt aber bei fallendem Arsengehalt nicht kontinuierlich, sondern in deutlichen Schwankungen ab, die nicht auf Versuchsfehlern beruhen können. Diese Erscheinung macht es wahrscheinlich, daß hier nur ein einphasiger Bodenkörper vorliegt, da sonst eine kontinuierliche Abnahme hätte stattfinden müssen. Für die Existenz einer Verbindung Mn_2As konnten bisher keine Anhaltspunkte aufgefunden werden.

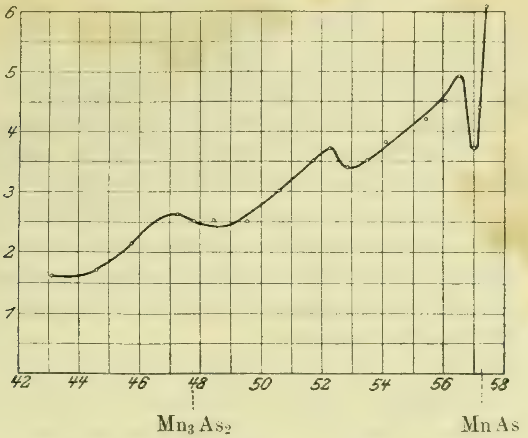


Fig. 2.

Es ist eine auffällige Tatsache, daß die beiden Eisenarsenide FeAs und $FeAs_2$ vollständig unmagnetisch sind, während das als Element nur paramagnetische Mangan in der analogen Verbindung MnAs ferromagnetisch auftritt. Auch sonst sind sehr wesentliche Unterschiede vorhanden. Während das Eisenarsenid FeAs ein silberweißes und nach längerem Erhitzen deutlich krystallinisches Pulver darstellt, sind die Manganarsenide grauschwarz. Das Arsenid FeAs hat das spez. Gewicht 7.83, unterscheidet sich also darin trotz des Gehaltes an dem leichteren Arsen (spez. Gewicht 5.7) kaum von dem reinen Metall. Umgekehrt ist das Manganarsenid MnAs sogar weit leichter als der Mischungsregel entsprechen würde (spez. Gewicht 6.2), obgleich Mangan spezifisch ebenso schwer ist wie Eisen. Trotz der äußeren formalen Übereinstimmung müssen also zwischen beiden Verbindungen tiefgreifende Unterschiede bestehen.

Auf die gleiche Weise wie die Arsenide konnten wir auch reine Phosphide herstellen, die demnächst beschrieben werden sollen. Es

handelt sich also um eine ganz allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Arseniden und Phosphiden, und wir beabsichtigen, sie noch auf eine ganze Reihe von Metallen und Metalloiden auszudehnen. Es ergibt sich dadurch die Aussicht, daß man auf diesem Wege weitere Aufklärungen für die aus der Mineralogie bekannte formale Analogie finden kann, welche im Verhalten von Arsen und Schwefel in ihren Verbindungen mit Metallen vorhanden ist, die man jedoch sonst aus ihrer Stellung im periodischen System nicht folgern kann.

Experimentelles.

Eisen-arsenide.

Zur Verwendung gelangten reduziertes Eisen von Kahlbaum, das zur Befreiung von Oxydul noch im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde, ferner reinstes Arsen, das beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Zum Erhitzen der Schießrohre eignen sich Kachelöfen nicht, da deren Wärme zu ungleichmäßig verteilt ist. Wir bauten uns daher selbst einen Schießofen: Ein zweizölliges 50 cm langes Gasrohr wurde mit Asbestpapier umklebt, dicht mit einem 1 mm starken Nickeldraht bewickelt und zwischen Ziegelsteinen in Kieselgur eingebettet. In diesem Ofen konnten im Dauerbetrieb Temperaturen bis 1100° erreicht werden.

4.5 g Eisen und 13 g Arsen wurden gemischt und in ein Rohr aus Jenaer Glas eingefüllt, das nach Evakuieren zugeschmolzen wurde. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 700° und Erkalten war vollkommene Trennung eingetreten. Das überschüssige Arsen hatte sich in Flittern an der am schnellsten abgekühlten Stelle des Rohres kondensiert und konnte leicht von dem Arsenid mechanisch getrennt werden. Letzteres wurde zur Reinigung von Oxydationsprodukten 24 Stunden mit verdünnter Salzsäure digeriert und dann zur Entfernung der letzten Spuren von Arsen bei dessen Siedepunkt im Wasserstoffstrom zur Gewichtskonstanz gebracht. Der für diese Zwecke verwandte Wasserstoff mußte vollständig gereinigt sein, da sonst leicht Oxydationserscheinungen auftraten. Er passierte eine Palladiumasbest-Capillare, Kupfersulfat, Kalilauge, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd. Die Ausbeute an Arsenid war quantitativ.

Die folgenden Analysen wurden an Produkten verschiedener Darstellungen erhalten.

$FeAs_2$. Ber. Fe 27.18, As 72.82.
Gef. » 27.31, 27.3, 27.6, 27.3, As 73.03, 72.59, 72.85, 72.82.

Eigenschaften des $FeAs_2$: $FeAs_2$ bildete ein silbergraues Pulver, in dem auch mit dem Mikroskop eine krystallinische Be-

schaffenheit nicht nachzuweisen war. Da jedoch bei der Darstellung Temperaturen zur Anwendung gelangten, bei denen die Krystallisationsgeschwindigkeit im allgemeinen schon recht groß ist, dürfte es sich wohl um eine mikrokrystallinische Substanz handeln. Die Verbindung wurde sowohl von verdünnter, wie auch von konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure dagegen langsam oxydiert unter Abscheidung von Arsensäure und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft verbrannte sie zu As_2O_3 und F_2O_3; auch Kohlensäure und Wasserdampf wirkten bei höheren Temperaturen oxydierend ein.

Das spez. Gewicht wurde mittels eines Pyknometers zu 7.38 bestimmt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde ein dünnes Quarzröhrchen von etwa 6 cm Länge und 5 mm lichter Weite bis zu $^2/_3$ seiner Länge mit Substanz angefüllt, im Vakuum mit Hilfe einer Knallgasflamme zugeschmolzen und im Heraeus-Ofen auf verschiedene Temperaturen, die mittels Thermoelementes gemessen wurden, erhitzt. Da das Rohr durchscheinend war, konnte nach dem Erkalten von außen beobachtet werden, ob Schmelzung eingetreten war oder nicht. Es wurde festgestellt, daß der Schmelzpunkt des $FeAs_2$ zwischen 980° und 1040° lag.

Die Darstellung des FeAs geschah durch Abdestillieren des Arsens im Wasserstoffstrom bei 680°. Die Gewichtskonstanz trat nach 80 Stunden ein, wobei das Produkt genau die Zusammensetzung FeAs besaß.

FeAs. Ber. Fe 42.7, As 57.3.
Gef. » 42.8, » 57.79.

Für die direkte Herstellung des Arsenids FeAs aus den Komponenten wurden 13.2 g Arsen und 9.346 g Eisen 20 Stunden lang im Schießrohr erhitzt, das Produkt mit verdünnter Salzsäure gereinigt und bei 680° im Wasserstoffstrom zur Konstanz gebracht. Nach langem Erhitzen wurde die Substanz deutlich krystallinisch.

In ihrem chemischen Verhalten sind die Eigenschaften der Arsenide FeAs und $FeAs_2$ völlig gleich. Spez. Gew. des Arsenids FeAs 7.83. Schmp. 1020° (im verschlossenen Quarzrohr bestimmt).

Mangan-arsenide.

Die Darstellung des reinen Manganarsenides MnAs gelang nur, wenn ein Metall zur Anwendung kam, das aus Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers hergestellt worden war. Das käufliche aluminothermisch dargestellte Produkt führte zu keinem Resultat.

2.69 g Mn und 5.63 g As wurden in der oben beschriebenen Weise im Schießrohr 10 Stunden auf 750° erhitzt. Da sich das überschüssige Arsen schon mechanisch, und zwar quantitativ, abgetrennt hatte, wurde das Arsenid nach 12-stündigem Digerieren mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Alkohol und nachfolgendem Trocknen analysiert. Ausbeute quantitativ.

MnAs. Ber. Mn 42.31, As 57.69.
Gef. » 42.56, » 57.46.

Dasselbe Produkt entstand auch, wenn die doppelte der theoretisch nötigen Menge Arsen genommen wurde. Die Darstellung führt also vollkommen sicher jedesmal zu demselben Resultat.

Das reine MnAs ist ein grauschwarzes Pulver und läßt auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit erkennen. In seinem chemischen Verhalten zeigte es große Ähnlichkeit mit den analogen Verbindungen des Eisens. Durch konzentrierte Salzsäure wurde es nahezu nicht angegriffen, wohl aber durch Salpetersäure und Königswasser.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verflüchtigte sich bereits bei 420° das Arsen merklich. Um die Veränderungen der Eigenschaften mit sinkendem Arsengehalt festzustellen, haben wir 5 g reines Manganarsenid bei 600° im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei auch nach 100 Stunden keine Gewichtskonstanz eintrat. In Abständen von 4 Stunden haben wir die Produkte untersucht, verschiedene Male auch analysiert, um festzustellen, daß keine Verunreinigung eingetreten war.

Die magnetischen Messungen wurden ballistisch jedesmal mit 2.5 g Material ausgeführt, die in einem Röhrchen locker auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt waren. Kontrollproben mit Material aus verschiedenen Darstellungen ergaben die vollkommene Reproduzierbarkeit der Werte. Untersucht wurde bei Feldstärken von 200, 400, 600 cgs.

In derselben Weise wurden die Messungen ausgeführt, welche zur Aufstellung des in Fig. 2 dargestellten Diagrammes gedient haben. Wegen der entmagnetisierenden Wirkung durch die vielen freien Enden ist der Abfall vom MnAs bis zum Mn_2As, bezogen auf massive Substanz, steiler als die Figur zeigt, da die spezifische Magnetisierbarkeit durch die Unterteilung um so mehr verkleinert wird, je höher ihr absoluter Betrag im kompakten Stücke ist.

Zur Feststellung der Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit während des Erhitzens verschwindet, wurde ebenfalls die Anordnung benutzt wie für die übrigen Messungen, wobei sich jedoch innerhalb des Materiales ein Thermometer befand. Zur Erwärmung genügte eine Verstärkung des Magnetisierungsstromes in der äußeren Spule.

Verschiedene Versuche ergaben vollständig übereinstimmende Resultate. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Magnetisierbarkeit beim Erwärmen verschwand, zeigte sich nur wenig abhängig vom Arsengehalt. In Fig. 3 ist die so gemessene Abnahme der Magnetisierbarkeit für ein Material von der Zusammensetzung Mn_3As_2 dargestellt.

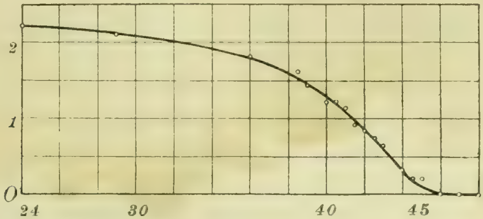


Fig. 3.

Daraus geht hervor, daß die obere Grenze sich kaum verschoben hat, daß dagegen die Kurve eine gestrecktere Gestalt besitzt als beim Mn As.

Bemerkungen über die analytischen Untersuchungen.

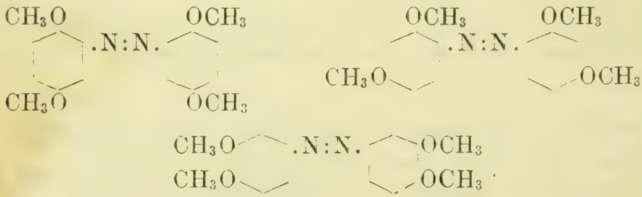
Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Chlor-Salzsäure. Salpetersäure erwies sich als ungeeignet. Die Bestimmung des Arsens geschah zuerst in der üblichen Weise durch Abscheidung als Trisulfid, Oxydation desselben mit rauchender Salpetersäure und Fällung mit Magnesiamixtur.

Diese Trennung erwies sich als zu umständlich für die große Zahl von Kontrollproben, so daß wir nach einer bequemeren Abtrennung des Arsens suchten. In der Literatur findet sich die Notiz, daß bei der Fällung eines Gemischs von Eisenchlorid und Arsensäure durch Kalilauge Arsen in den Niederschlag übergeht. Es gelang jedoch durch folgendes einfaches Verfahren, diese Klippe zu vermeiden: In einer Platinschale wird Kalilauge zum Sieden erhitzt und dann die Eisen-Arsen-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Abfiltrieren, Lösen und nochmaligem Fällen des Eisenhydroxyds ist dieses völlig arsenfrei. Im Filtrat wird die Arsensäure mit Uranylacetat gefällt und als Uranylarseniat zur Wägung gebracht. Diese einfache Abtrennung des Arsens empfiehlt sich ihrer Schnelligkeit wegen in allen Fällen, in denen die Metalle alkaliunlösliche Hydroxyde bilden. Die Bestimmung des Eisens ist z. B. in einer Stunde erledigt.

307. H. Kauffmann und W. Kugel: Verteilungssatz der Auxochrome bei Azoverbindungen.

(Eingegangen am 31. Juli 1911.)

Ob und inwieweit der Verteilungssatz der Auxochrome[1]) bei Azoverbindungen Gültigkeit hat, ist bis jetzt noch nicht näher untersucht. Zur Lösung dieser Frage haben wir verschiedene methoxylhaltige Derivate des Azobenzols hergestellt und mit einander verglichen. Die Azogruppe ist ein schon ziemlich selbständiger Chromophor, und daher mußte man, um eine deutliche Wirkung zu erzielen, die Zahl der einzuführenden Auxochrome möglichst groß machen. Das Maximum der für unsere Frage in Betracht kommenden Zahl der Methoxyle beträgt 4. Zum Vergleich stehen dann folgende Verbindungen:



Diese drei Substanzen zeigen große Farbenunterschiede. Das Hydrochinonderivat ist dunkelrot. Das Resorcinderivat ist orangerot, kann sogar durch andauernde Behandlung mit Tierkohle rein orangefarbig gewonnen werden; das Brenzcatechinderivat ist orangegelb.

Der Verteilungssatz der Auxochrome bewährt sich also bei diesen Azoverbindungen. Er gilt auch für die salzsauren Lösungen dieser Stoffe; denn das Derivat des Hydrochinons liefert eine blaue, das des Resorcins eine rote, das des Brenzcatechins eine carmoisinrote Lösung[2]). Am meisten Schwierigkeit machte die Beschaffung des Azo-resorcindimethyläthers. Wir haben kürzlich ein Verfahren zur Herstellung des Nitro-resorcin-dimethyläthers veröffentlicht und wollten nun durch Reduktion dieser Substanz den entsprechenden Azokörper gewinnen. Leider blieben diese Versuche bis jetzt erfolglos. Wir schlugen daher den Umweg ein, daß zuerst der Nitro-resorcin-dimethyläther zum Amin reduziert, letzteres diazotiert und mit Resorcin gekuppelt wurde. Kuppelt man Resorcin mit diazotiertem Anilin, so entstehen zwei isomere Benzolazo-resorcine, von welchen die *para*-Verbindung das Hauptprodukt bildet. Um die Bil-

---

[1]) H. Kauffmann u. W. Franck, B. 39, 2722 [1906].

[2]) Auf genauere optische Messungen werden wir später zurückkommen.

dung der *ortho*-Verbindung ganz zu verhindern, versuchten wir nicht Resorcin selbst, sondern sein Monobenzoat zur Kupplung zu bringen. Wir arbeiteten nach der Vorschrift, die Witt und Johnson[1]) für die Kuppelung mit Hydrochinon-monobenzoat gab. Die Reaktion vollzieht sich sehr leicht und gibt in guter Ausbeute das Benzolazo-resorcin-monobenzoat, gelbe, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle, die bei 180° schmelzen. Die Substanz ist in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff schwer, in Aceton und heißem Alkohol leicht löslich.

0.1823 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{19}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.82.

Benzolazo-resorcin-monobenzoat wird durch Alkalien sehr leicht verseift und liefert dann das schon bekannte[2]) Benzolazo-resorcin vom Schmp. 169°.

Versuche, den Amino-resorcin-dimethyläther in gleicher Weise mit Resorcin-monobenzoat zu kuppeln, blieben erfolglos. Auch Kupplungsversuche mit Resorcin-monomethyläther führten zu keinem Resultat.

Amino-resorcin-dimethyläther.

10 g Nitro-resorcin-dimethyläther werden mit 20 g Zinn und 45 g konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Um das überschüssige Zinn zu entfernen, leitet man in das mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnte Filtrat des Reaktionsgemisches Schwefelwasserstoff ein. Die filtrierte zinnfreie Lösung wird im Kohlensäurestrom (zur Verhinderung der Oxydation) auf etwa 50 ccm eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert das Chlorhydrat in langen, bläulich-weißen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

Resorcin-azo-resorcin-dimethyläther, $(HO)_2C_6H_3.N_2.C_6H_3(OCH_3)_2$.

10 g Chlorhydrat werden in 35 g Wasser gelöst, mit 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt und die gut abgekühlte Mischung mit 3 g Natriumnitrit diazotiert. Das Reaktionsgemisch war stets blau; doch scheint es, daß die Farbe von Nebenreaktionen herrührt. Die Diazolösung trägt man in eine Lösung von 10 g Resorcin in 200 g Wasser ein. Die Temperatur darf auch hier nicht über 5° steigen, soll die Ausbeute nicht gering werden. Das Gemisch versetzt man

[1]) B. 26, 1908 [1893].

[2]) Vergl. Orndorff und Thebaud, Am. 26, 159 [1901].

mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von harzigen Produkten tief dunkelbraun färbt. Von diesen, die in Soda unlöslich sind, wird abfiltriert, das Filtrat ausgesalzen und das ausgeschiedene Natriumsalz mehrmals mit Wasser ausgezogen. Säuert man den Auszug an, so fällt ein rotbrauner Körper aus, der aus Toluol umkrystallisiert wird. Die beinahe schwarzen Krystalle haben einen grünlichen Oberflächenglanz, liefern beim Zerreiben ein braunes Pulver und lösen sich in Soda und Natronlauge mit orangegelber Farbe auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

Der Körper ist in Benzol, Toluol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin schwer, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. In konzentrierter Salzsäure löst er sich mit dunkelroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe auf.

0.1116 g Sbst.: 10.40 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.24.

Azo-resorcindimethyläther, $[:N.C_6H_3(OCH_3)_2]_2^{2.4}$.

5 g Resorcin-azo-resorcin-dimethyläther werden in 50 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark und scheidet rote Krystalle aus, die aus Alkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Bei längerer Behandlung mit Tierkohle wird der Körper heller[1]); aber man verliert viel an Substanz. Sie ist in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol schwer, in Chloroform, heißem Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich und schmilzt bei 181°.

0.1093 g Sbst.: 9.3 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.33.

Azo-veratrol, $[:N.C_6H_3(OCH_3)_2]_2^{3.4}$.

Guajacol wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert und hierauf das so gewonnene Veratrol nach dem Verfahren von Moureu[2]) nitriert.

Die Reduktion des Nitroveratrols zu Azoveratrol mit Zink in alkalischer Lösung vollzieht sich leicht; nur ist auf die Konzentration des Alkalis zu achten: dieses darf nicht zu verdünnt sein.

---

[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Produkt kleine Mengen eines isomeren Azokörpers enthält, bei welchem sich die Kupplung des Resorcins in *ortho*-Stellung vollzog. Diese Beimengung stört aber unsere in der Einleitung gegebene Auffassung nicht, da unser Produkt viel hellerfarbig ist als das mit ihm verglichene Hydrochinonderivat.

[2]) Bl. [3] **15**, 647 [1899].

10 g Nitroveratrol werden mit 50 g 20-proz. alkoholischer Kalilauge erhitzt und allmählich 15 g Zinkstaub in kleinen Mengen zugesetzt. Die Masse färbt sich sofort dunkelrot, wird aber nach einstündigem Kochen hellgelb. Hierauf wird heiß vom Zinkschlamm abfiltriert und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert und zur Reinigung mit Tierkohle behandelt werden. Der Körper ist in heißem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich und schmilzt bei 163°.

0.1603 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.29.

Azo-hydrochinondimethyläther, $[:N.C_6H_3(OCH_3)_2]_2$.

Diese Substanz wurde nach demselben Verfahren wie Azoveratrol aus Nitro-hydrochinondimethyläther gewonnen. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, dunkelrote Krystalle mit dem Schmp. 142°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter und in konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe lösen. Die Substanz wurde schon von Baessler[1]) hergestellt, der den Schmelzpunkt zu 140° angibt.

308. C. N. Riiber: Die Oxydation der Allo-cinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Vor längerer Zeit hat O. Doebner[2]) gefunden, daß die gewöhnliche, stabile Cinnamyliden-essigsäure bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in Benzoesäure und Traubensäure gespalten wird:

$$C_6H_5.CH=CH.CH:CH.CO_2H + 5\,O + H_2O = C_6H_5.CO_2H + CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

Da die Cinnamyliden-essigsäure und die entsprechende, von C. Liebermann[3]) zuerst aufgefundene Allosäure zwei Doppelbindungen enthalten, deren jede die Ursache einer Äthylen-Isomerie sein kann,

[1]) B. 17, 2124 [1884].
[2]) B. 23, 2374 [1890]. [3]) B. 28, 1441 [1895].

habe ich versucht, durch eine ähnliche Oxydation der Allosäure darüber Auskunft zu bekommen, ob die Doppelbindung 1—2 die zwischen den beiden Säuren bestehende Isomerie bewirkt oder nicht. In der Tat gelingt es bei einiger Vorsicht, die Allosäure in der Weise zu spalten, daß Benzoesäure und Mesoweinsäure entstehen. Da nun, wie bekannt, die Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure gibt, die Maleinsäure dagegen Mesoweinsäure, so ist durch den erwähnten Oxydationsversuch mit Allosäure die Annahme bestätigt, daß zwischen Cinnamyliden-essigsäure und der entsprechenden Allosäure eine ähnliche Isomerie besteht, wie zwischen Fumarsäure und Maleinsäure, und daß die Doppelbindung 1—2 diese Isomerie der beiden Cinnamyliden-essigsäuren bewirkt.

Eine weitere Folge der vollkommenen Analogie dieser beiden Isomeriefälle ist, daß die für Maleinsäure öfters aufgestellte Dioxylacton-Formel[1]) nicht aufrecht zu halten ist, weil sie zwei Carboxylgruppen voraussetzt, während die Allo-cinnamyliden-essigsäure, die eine ähnliche Konstitution haben muß, nur eine einzige solche Gruppe enthält.

10 g Allo-cinnamyliden-essigsäure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und der Überschuß des Kalis mit Essigsäure neutralisiert, worauf die Lösung mit 2 l Wasser verdünnt wurde. Zu dieser Lösung wurde bei 0—1° langsam unter beständigem Umrühren eine Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser zugesetzt; dann wurde durch Erhitzen der Lösung bis 30° und kräftiges Schütteln das gebildete Mangansuperoxydhydrat zur Koagulation gebracht, filtriert und mit Essigsäure 1.2 g Benzoesäure gefällt, die durch Umkrystallisation aus Ligroin gereinigt wurde. Mittels Calciumacetat wurde 1.3 g Calciumoxalat gefällt und die in der Lösung enthaltene Mesoweinsäure dadurch isoliert, daß man mit Bleiacetat fällt, den Niederschlag durch Dekantieren sammelt, auswäscht, ihn in etwa 200 ccm Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Ausschütteln der filtrierten Lösung mit Äther, wodurch etwas Benzoesäure entfernt wird, fällt man kochend mit Salmiakspiritus, wodurch nach 2-tägigem Stehen 1.0 g krystallisiertes mesoweinsaures Calcium sich ausscheidet. Es wurde gereinigt durch Auflösen in Salzsäure, Verdünnen bis auf 150 ccm und Zusatz von Salmiakspiritus in der Siedehitze.

Das so erhaltene, schön krystallisierende, schwere Salz bildet kleine, fast quadratische Tafeln, welche sich sehr fest an die Wandungen des Gefäßes ansetzen. Es hatte das gleiche Aussehen wie ein durch Oxydation von Maleinsäure dargestelltes Präparat.

0.2167 g Salz (bei 170° getrocknet): 0.0645 g CaO.

$C_4H_4O_6Ca$. Ber. Ca 21.31. Gef. Ca 21.27.

---

[1]) A. **254**, 168 [1889]; Richters organische Chem. **1909**, 566; C. **1911**, I, 1197.

Daß hier Mesoweinsäure, nicht aber Traubensäure vorliegt, geht außer dem Aussehen nach noch daraus hervor, daß das Calciumsalz mit 3 Mol. Wasser krystallisiert, während wie bekannt[1]) das traubensaure Calcium 4 Mol. Krystallwasser enthält.

0.4036 g Salz, an der Luft bis zur Gewichtkonstanz aufbewahrt, wurden bei 170° bis zur Gewichtkonstanz getrocknet, wobei es 0.0917 g Wasser abgab.

$C_4H_4O_6Ca + 3$ aq. Ber. H_2O 22.32. Gef. H_2O 22.72.

Weiterhin wurde eine Lösung der freien Säure durch eine ammoniakalische Gipslösung nicht gefällt, während diese in einer Traubensäurelösung einen reichlichen Niederschlag hervorrief.

Durch diesen Versuch ist also bewiesen, daß die Doppelbindung 1—2 die Isomerie der Cinnamyliden-essigsäure und Allo-cinnamyliden-essigsäure verursacht, was selbstverständlich nicht die Möglichkeit ausschließt, daß die Doppelbindung 3—4 bei diesem Isomerieunterschied mitwirkt. Dieses ist jedoch aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil sowohl die Cinnamyliden-essigsäure wie die Allo-cinnamyliden-essigsäure durch Destillation mit Chinolin dasselbe stabile Phenyl-butadien geben, und weil die Cinnamyliden-malonsäure bei der Chinolin-Schmelze neben Allo-cinnamyliden-essigsäure denselben stabilen Kohlenwasserstoff gibt, während man ein labiles Allo-phenyl-butadien hätte erwarten müssen, falls auch die Doppelbindung 3—4 bei der genannten Isomerie eine Rolle spielt.

---

309. C. N. Riiber: Δ^3-Butenyl-benzol.

(Eingegangen am 24. Juli 1911.)

Die Darstellung des Δ^3-Butenyl-benzols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ [4-Phenyl-buten-(1)] scheint mit Schwierigkeiten verbunden zu sein, denn man bekommt anstatt des erwarteten Δ^3-Butenyl-benzols meist das isomere Δ^2-Butenyl-benzol. So erhielt Aronheim[2]) durch Kondensation von Benzylchlorid und Allyljodid mittels Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, dessen Dibromid durch Oxydation Monobrom-phenyl-propionsäure gab und somit Δ^2-Butenyl-benzol ist.

Doebner und Staudinger[3]) erhielten bei der Destillation von Allo-cinnamyliden-essigsäure mit Bariumhydroxyd als Nebenprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, von dem sie annehmen, er sei Δ^3-Butenyl-benzol, indem sie auf seine Gleichheit mit den von Aron-

---

[1]) B. 14 713 [1881]; A. 226, 198 [1884].

[2]) A. 171, 225 [1874]. [3]) B. 36, 4323 [1903].

heim, sowie Harries und de Oza[1]) dargestellten Kohlenwasserstoffen hinweisen. Da diese Stoffe jedoch von den erwähnten Forschern als $\varDelta^2$-Butenyl-benzol erkannt worden sind, entbehrt die Auffassung Doebners und Staudingers der angenommenen Stütze.

R. Fittig[2]) hat durch Kochen von Phenyl-β-brom-valeriansäure mit Wasser eine sehr geringe Menge eines Stoffes erhalten, den er nicht analysiert hat, von dem er aber mit Sicherheit annimmt, daß es $\varDelta^3$-Butenyl-benzol ist. Ich selbst habe einen ähnlichen Kohlenwasserstoff als Nebenprodrukt bei der trocknen Destillation von Phenyl-β-oxy-valeriansäure erhalten. Er hatte einen scharfen, an zerriebene Kresseblätter erinnernden Geruch und gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat weder Benzoesäure noch Benzaldehyd, welche Produkte sowohl $\varDelta^1$- als auch $\varDelta^2$-Butenyl-benzol unter den angewandten Versuchsbedingungen liefern. Die geringe Menge erlaubte aber eine genauere Untersuchung nicht.

Indessen hat es sich gezeigt, daß man durch Abänderung der von Aronheim benutzten Dartellungsweise den gewünschten Kohlenwasserstoff erhalten kann. Er kondensierte Allyljodid und Benzylchlorid, wobei man nach meinen Versuchen ein Produkt erhält, welches nicht ganz jodfrei ist. Da nun dieses Produkt, wie so viele andere organische Jodverbindungen, freies Jod abspaltet, läßt sich denken, daß dieses katalytisch die Umlagerung des primär entstehenden $\varDelta^3$-Butenyl-benzols in $\varDelta^2$-Butenyl-benzol bewirkt hat, wenn die Rektifikation unter gewöhnlichem Druck bei 170° ausgeführt wird, wie es Aronheim getan hat.

Ich habe deshalb das Allyljodid mit dem entsprechenden Bromid vertauscht und die Rektifikation im Vakuum vorgenommen.

60 g Natrium in Drahtform wurden mit 300 ccm absolutem Äther einige Stunden stehen gelassen, 60 g Allylbromid und 60 g Benzylchlorid zugesetzt und das Ganze eine Woche lang sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, in einem neuen Kolben 40 g frischer Natriumdraht zugesetzt, wieder eine Woche stehen gelassen und nochmals auf gleiche Weise behandelt. Die Lösung war hierauf vollständig halogenfrei. Nun wurde die ätherische Lösung zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Atmosphärendruck abdestilliert, bis ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer 120° zeigte, wodurch der Äther und ein Teil des entstandenen Diallyls entfernt wurde. Darauf wurde die Destillation unter 10 mm Druck fortgesetzt, wobei 38 g Kohlenwasserstoff zwischen 60° und 70° übergingen. Der im Destillationskolben zurückbleibende Rest, 19 g, erstarrte zu einer Krystallmasse, die sich als Dibenzyl erwies.

---

[1]) B. **37**, 842, 2311 [1904]. [2]) A. **283**, 323 [1894].

Die 38 g Kohlenwasserstoff, welche im wesentlichen aus dem gesuchten Kohlenwasserstoff bestanden, wurden fraktioniert, wobei der größte Teil unter 10 mm Druck bei 64° zum Überdestillieren gebracht wurde.

0.1812 g Sbst.: 0.6030 g CO_2, 0.1490 g H_2O.

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.84, H 9.16.
Gef. » 90.76, » 9.20.

Dieser Kohlenwasserstoff stellt eine dünnflüssige, stark lichtbrechende und dispergierende Flüssigkeit mit scharfem, an zerriebene Kresseblätter erinnernden Geruch dar, welcher von dem der beiden isomeren Butenyl-benzole durchaus verschieden ist.

Daß dieser Kohlenwasserstoff wirklich Δ^3-Butenyl-benzol darstellt, geht daraus unzweifelhaft hervor, daß er, in chemisch reinem Aceton gelöst bei 0° mit gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert, Hydrozimtsäure in guter Ausbeute gibt.

Die Siedepunkte, Dichten, die Brechungsvermögen und die Molekularrefraktionen der drei isomeren Butenyl-benzole habe ich wie folgt gefunden:

	Δ^1-Butenyl-benzol[1])	Δ^2-Butenyl-benzol[2])	Δ^3-Butenyl-benzol
K_{10}	77°	68°	64°
$D\left(\frac{20}{4}\right)_{vak.}$	0.9106	0.8831	0.8831
n_D^{20}	1.5387	1.5101	1.5059
Mol.-Refr. gef. . . .	45.42	44.82	44.44
Ber. für $C_{10}H_{12}$ $\vert\overline{4}$.	44.46	44.46	44.46

Wie man sieht, nimmt die Wirkung der Phenylgruppe auf die doppelte Bindung der Seitenkette mit Vergrößerung des Abstandes rasch ab.

Vor kurzem hat Emile André[3]) angegeben, er habe Δ^3-Butenyl-benzol aus Benzylmagnesiumchlorid und Allyljodid dargestellt; der hohe Siedepunkt (Sdp_{14}. 73—76°) berechtigt jedoch zu der Annahme, daß dieses Produkt kaum reines Δ^3-Butenyl-benzol war.

---

[1]) Vergl. Klages, B. **37**, 2312 [1904].
[2]) Vergl. Klages, B. 37, 2311 [1904]. [3]) C. **1911**, I, 1204.

310. A. Sieverts und E. Bergner: Tantal, Wolfram und Wasserstoff.

[Mittl. a. d. Institut v. E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Juli 1911.)

Vor einigen Jahren hat M. von Pirani[1]) die Veränderungen beschrieben, die Tantal beim Glühen in Wasserstoff erleidet. Er fand, daß das Metall 0.3 % schwerer wird, wenn es in Wasserstoff von Atmosphärendruck auf Rotglut erhitzt und dann abgekühlt wird. Durch Steigerung der Temperatur auf Gelbglut wurde die Gewichtszunahme auf 0.4 % erhöht; hier schien die Grenze der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff zu liegen. Mit der Absorption von Wasserstoff ging eine völlige Veränderung der Eigenschaften des Tantals parallel. Der vorher elastische Tantaldraht war brüchig geworden und zeigte ausgesprochen krystallinische Struktur. Sein elektrischer Widerstand war auf das 1.7—2.1-fache gestiegen und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes für einen Grad zwischen 0° und 100° von 0.3 % auf 0.1 % gesunken. Durch Glühen im Vakuum wurde der Wasserstoff bis auf einen hartnäckig zurückgehaltenen Rest (0.1 % vom Tantalgewicht) bei Rotglut abgegeben, ohne daß das Metall dadurch seine alten Eigenschaften wieder erlangte. Das geschah erst durch Erhitzen bis zur Sinterung des Drahtes, wobei auch der Wasserstoffrest zum größten Teil entwich; vollständig wasserstofffrei wurde das Tantal erst durch längeres Schmelzen. Der Verfasser folgert, daß das Tantal 0.1 % oder 190 Volumina H_2 chemisch bindet, während der größere Teil (0.3 % oder 550 Volumina H_2) okkludiert wird; die Eigenschaften des Tantals werden ausschließlich durch den chemisch gebundenen Wasserstoff geändert.

Wir haben versucht, die Wasserstoff-Absorption des Tantals bei verschiedenen Temperaturen und Drucken festzustellen, denn die Zahlen von v. Pirani geben nur die beim Erkalten zurückgehaltenen Mengen und sind deshalb von der Abkühlungsgeschwindigkeit und anderen Faktoren abhängig. Man könnte aus der Tatsache, daß die höhere Glühtemperatur den Wasserstoffgehalt vermehrt, schließen, daß die Absorptionsfähigkeit des Metalles für Wasserstoff mit steigender Temperatur zunimmt, und daß die Abgabe des Wasserstoffes beim Erkalten sehr langsam erfolgt. Beide Schlüsse sind, wie sich zeigen wird, irrig. Der für die Untersuchung benutzte Tantaldraht war von Siemens & Halske bezogen und hatte einen Durchmesser von 0.3 mm. Die Versuche wurden in der schon früher beschriebenen

[1]) Z. El. CH. 11, 555 [1905].

Weise[1]) ausgeführt. Die Werte für die »frei + absorbiert« im Reaktionsgefäß vorhandenen Gasmengen sind zum Teil durch Abpumpen bestimmt, zum Teil als Differenz von Anfangsvolumen (A.-V.) und Bürettenvolumen (B.-V.). Im zweiten Falle sind die Zahlen mit einem * versehen. Zur Bestimmung des freien Volumens wurde Argon benutzt, weil Stickstoff von 900° ab mit Tantal reagiert. Die Reaktion verläuft langsam: nach einstündigem Erhitzen auf 920—1030° waren von 1 g Tantal im ganzen nur 2.2 ccm N_2 gebunden, die im Vakuum nicht wieder abgegeben wurden. Wahrscheinlich überzieht sich das Metall sehr bald mit einer schützenden Decke von Nitrid, das bei 1000° noch keine merkliche Dissoziationsspannung besitzt.

In den folgenden Tabellen ist als Versuchsdauer die Zeit in Minuten angegeben, während der das Tantal bei der Versuchstemperatur mit dem Wasserstoff vor der endgültigen Messung in Berührung war; der »Rückgang« bezeichnet die Abnahme des Bürettenvolumens während der letzten 5 Minuten. Die Versuche sind in der Reihenfolge der Ausführung mitgeteilt.

1. Versuchsreihe (Reaktionsgefäß: Porzellanrohr).

Tabelle 1[2]).

g Ta	Versuchsdauer	Druck	Temperatur	A.-V.	B.-V.	frei + absorbiert	frei	absorbiert	Rückgang	Kontrolle
9.189	30	752	1230	49 08	28.78	19.19	10.88	8.31	0.01	— 1.11
22.88	17	754	1030	51.18	9.36	42.13	11.91	30.22	0.02	+ 0.31
	15	»	1130	50.15	14.63	35.75	11.46	24.29	0.07	+ 0.23
	22	»	1230	50.96	19.69	31.48	11.15	20.33	0.00	+ 0.21
	10	»	1330	50.72	22.87	27.83	10.94	16.89	0.00	+ 0.02
	10	»	925	100.37	48.73	50.19	12.39	37.80	0.03	— 1.45
	20	»	830	93.84	29.90	64.54	12.94	57.60	0.01	+ 0.06
	20	»	630	177.36	34.09	144.43	14.45	129.98	—	+ 1.16
	15	218	830	34.01	3.48	31.99	3.75	28.24	—	+ 1.46
	21	288.5	930	29.18	1.31	26.82	4.75	22.07	—	— 1.05
	10	87	730	27.44	1.22	26.71	1.58	25.13	—	+ 0.49

Das Tantal wurde vor den Versuchen im Vakuum bis 1200° erhitzt; dabei gaben 9.2 g Metall 1.8 ccm Gas ab. Nach dem Zulassen des Wasserstoffes stellten sich die Gleichgewichte rasch ein, doch

[1]) Ph. Ch. **74**, 277 [1910]; **68**, 115 [1909]; **60**, 129 [1907]; vergl. auch B. **43**, 893 [1910].

[2]) Alle Wasserstoffmengen sind in ccm von 0° und 760 mm Druck wiedergegeben.

wurde stets 10—20 Minuten bis zur endgültigen Ablesung gewartet. Das Abpumpen des Gases aus dem heißen Tantal gelang ohne Schwierigkeit. Bei den größeren Gasmengen mußten die Anfangsvolumina und der abgepumpte Wasserstoff in mehreren Bürettenfüllungen gemessen werden; daraus entstanden leicht Fehler und die Kontrollen zeigen Differenzen bis zu 1.5 ccm H_2. Da aber die absorbierten Mengen groß sind, so beträgt die hierdurch bedingte Unsicherheit höchstens 5% der Resultate. — Für die Beobachtungen der niedrigen Temperaturen kam nur 1 g Tantal zur Verwendung; als Reaktionsgefäß diente ein kleiner Quarzkolben.

2. Versuchsreihe (Reaktionsgefäß: Quarzkolben).

Tabelle II.

Nr.	Versuchsdauer	Druck	Temperatur	A.-V.	B.-V.	frei + absorbiert	frei	absorbiert	Rückgang	Kontrolle
1	90	749	630	23.55	12.22	11.31	6.07	(5.24)	0.08	— 0.02
2	10	»	830	22.02	14.27	7.71	5.54	2.17	0.01	— 0.04
3	20	748	630	49.48	37.45	12.03*	6.07	5.96	0.02	
4	—	»	530	»	31.25	18.23*	6.38	11.85	—	
5	—	»	417	»	19.32	30.16*	6.79	23.37	—	
6	25	»	314	»	9.26	40.22*	7.39	32.83	0.01	+ 0.22
7	10	»	263	»	5.62	43.86*	7.75	36.11	—	
8	—	»	417	»	19.13	30.35*	6.79	23.56	—	
9	15	976	»	»	15.32	34.38	8.72	25.66	0.09	
10	285	216	474	13.82	2.80	11.16	1.86	9.30	0.02	+ 0.14[2]
11	13 Stdn.[1]	755	17	65.87	7.28	58.61*	11.40	47.21	—	
12	5 Stdn.	754	100	»	11.64	54.23*	9.90	44.33	0.01	— 1.5[2]
13	70 Min.	»	183	»	15.36	50.51*	8.75	41.76	0.03	
14	48 Stdn.[1]	755	17	90.96	33.34	57.62*	11.40	46.22	—	(< 1 ccm)

Nach der Erhitzung in Argon zur Bestimmung des freien Volumens war das Tantal bei 630° gegen Wasserstoff auffallend inaktiv; auch nach 90 Minuten war noch keine konstante Einstellung erreicht (Nr. 1). Dagegen ergab ein Versuch bei 830° schon nach 5 Minuten den normalen Absorptionswert (Nr. 2). Erst nachdem das Metall vorher auf 900° in Wasserstoff erhitzt war, wurde es auch bei 630° reaktionsfähiger und sättigte sich im Verlauf von 10 Minuten (Nr. 3). Ähnliche Erfahrungen haben wir mit Palladium und Wasserstoff gemacht, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll.

[1]) Zeit zwischen dem Einlassen des H_2 und der endgültigen Ablesung bei Zimmertemperatur.

[2]) Bei ca. 600° abgepumpt.

Die Zahlen bis 263° abwärts (Nr. 4—7) sind durch Abkühlen des bei 600° gesättigten Tantals auf die Versuchstemperatur erhalten, der Wert für 417° wurde dann noch einmal durch Erwärmen, also durch Gasabgabe, erreicht (Nr. 8); nach einer Einstellung unter 976 mm Wasserstoffdruck [1]) wurde eine Kontrolle durch Abpumpen für die Versuche 3—10 ausgeführt (+ 0.22 ccm).

Versuche bei vermindertem Wasserstoffdruck und Temperaturen unter 450° scheiterten an der geringen Reaktionsgeschwindigkeit; bei 474° (Nr. 10) änderte sich endlich nach 60 Minuten das Volumen nicht weiter, nachdem das Metall vorher schon 3½ Stdn. lang bei 420° mit Wasserstoff in Berührung gewesen war. Von 320° abwärts nahm das vorher von Wasserstoff befreite Tantal praktisch überhaupt keinen Wasserstoff mehr auf. Als aber das Metall auf 800° in Wasserstoff erhitzt und der Ofen durch Abstellen des Heizstromes langsam auf Zimmerwärme abgekühlt wurde, hielt 1 g Tantal 47.2, in einem zweiten Versuch 46.2 ccm H_2 zurück (Nr. 11 und 14). Durch Erwärmen des so mit Wasserstoff beladenen Tantals in Wasser- und in Anilindampf (Nr. 12 und 13) sind endlich die Zahlen für 100° und 183° erhalten. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Sättigung mit Wasserstoff bei niederen Temperaturen viel schneller erreicht wird, wenn das Tantal vorher bei höherer Temperatur mit Wasserstoff beladen wird. Das gasfreie Metall ist gegen Wasserstoff unterhalb 500° auffallend inaktiv.

Für die Ableitung der Beziehung zwischen Gasdruck und absorbierter Menge enthält schon Tabelle I einige brauchbare Zahlen:

Temperatur	Druck (p)	absorbierte Menge (m)	p : m	$\sqrt{p}$: m
830	754	51.60	14.6	0.53
	218	28.24	7.72	0.52
925	154	37.80	19.9	0.73
(930)	288.5	22.07	13.1	0.77

Wenn die Löslichkeit dem Henryschen Gesetz folgte, so müßte für jede Temperatur der Quotient p : m eine konstante Größe sein. Das ist, wie die Zusammenstellung zeigt, nicht der Fall; dagegen ist der Bruch $\sqrt{p}$: m nahezu konstant. Ein Versuch bei 780° läßt die gleiche Regelmäßigkeit noch deutlicher erkennen.

[1]) Der große Rückgang zeigt, daß das Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht war.

3. Versuchsreihe (Reaktionsgefäß: Quarzkolben).

Tabelle III.

2.00 g Tantal; Temperatur: 780°.

Druck	A.-V.	B.-V.	frei + absorb.	frei	absorb.	Kontrolle	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
753	13.06	1.27	11.08*	5.62	5.46		5.03
498	13.06	4.93	8.13*	3.74	4.39		5.08
267	13.06	7.84	5.22*	1.99	3.23	— 0.07	5.06
150.5	6.29	2.78	3.51*	1.12	2.39		5.13
103.5	4.48	1.75	2.73	0.77	1.96		5.19
38	1.81	0.42	1.39	0.28	1.11	+ 0.06	5.56
5	0.416	0.043	0.373*	0.037	0.336	—	6.65

Bis 100 mm abwärts sind die Werte für $\sqrt{p}:m$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich, bei noch kleineren Drucken ist ein Ansteigen der Werte erkennbar, d. h. die absorbierten Mengen sind kleiner, als zu erwarten wäre[1]). Die Löslichkeit des Wasserstoffes in Tantal ist also bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdrucke proportional.

Um die Löslichkeitskurve für gleichen Druck und verschiedene Temperaturen zu erhalten, haben wir alle bei Atmosphärendruck (b) gemessenen Werte auf 100 g Tantal, mg H_2 und 760 mm Wasserstoffdruck umgerechnet. $\left(\text{Faktor: } \frac{100}{\text{g Tantal}} \times 0.0899 \times \sqrt{\frac{760}{b}}\right)$. Für 474° und 730° sind die Beobachtungen bei Unterdruck benutzt; die Werte fallen, wie das Diagramm zeigt, auf die Kurve und bilden so eine weitere Bestätigung des Quadratwurzel-Gesetzes. Eine Gewähr für die Richtigkeit der Messungen ergibt sich aus der Unabhängigkeit der Löslichkeitszahlen von der Menge des Tantals.

Tabelle IV.

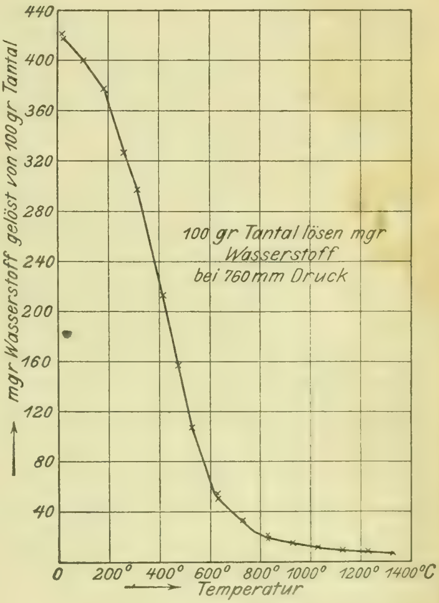
100 g Tantal lösen bei 760 mm Druck mg Wasserstoff:

Bestimmt mit	17°	100°	183°	263°	314°	417°	474°	530°
9.189 gTa.	—	—	—	—	—	—	—	—
22.88 » ».	—	—	—	—	—	—	—	—
1.00 » ».	417 421	400	377	327	297	212 213	157	107
2.00 » ».	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{l_1 - l_2}{t_2 - t_1}$ ...	—	0.23	0.28	0.62	0.59	0.72	0.98	0.90

[1]) Das Ansteigen von $\sqrt{p}:m$ bei niedrigem p findet sich auch bei anderen Metallgaslösungen (Cu, Fe, Ni und H_2), s. Ph. Ch. **1911**.

Bestimmt mit	630°	730°	780°	830°	930°	1030°	1130°	1230°	1330°
9.189 g Ta .	—	—	—	—	—	—	—	8.17	—
22.88 » » .	51.2	33.4	—	20.3	14.9	11.9	9.58	8.02	6.66
1.00 » » .	54.0	—	—	19.7	—	—	—	—	—
2.00 » » .	—	—	24.7	—	—	—	—	—	—
$\frac{l_1 - l_2}{t_2 - t_1}$ . . .	0.56	0.18	—	0.13	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01

Bei der Beurteilung der Tabelle und der Kurve ist zu beachten, daß die Zahl für 17° die beim Erkalten zurückgehaltene Menge bedeutet, also wahrscheinlich niedriger als der Gleichgewichtswert für 17° liegt. Die Werte für 100° und 183° sind dagegen eher zu hoch, als zu niedrig, weil sie durch Gasabgabe eingestellt sind. Aus dem Verlauf der Kurve darf man wohl schließen, daß alle drei Zahlen nicht sehr weit vom Gleichgewicht entfernt liegen.



Die Löslichkeit nimmt in dem ganzen untersuchten Bereich mit steigender Temperatur ab. Der Einfluß gleicher Temperaturdifferenzen auf die Löslichkeitsverminderung ist dabei in den verschiedenen Temperaturintervallen sehr verschieden. Die letzte Zeile der Tabelle enthält die Löslichkeitsunterschiede $l_1 - l_2$, dividiert durch die zugehörigen Temperaturdifferenzen $(t_2 - t_1)$. Man erkennt, daß die Werte von 100—474° rasch anwachsen, um von da sehr schnell zu fallen; der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit erreicht also zwischen 450° und 500° ein Maximum.

Eine ähnliche Löslichkeitskurve ist an Metallgaslösungen bisher nur einmal beobachtet worden, und zwar an Palladium und Wasserstoff. Auch in der Größenordnung der Löslichkeit stehen Tantal und Palladium einander sehr nahe. Es ist sicher kein Zufall, daß gerade die beiden Metalle mit dem weitaus größten Absorptionsvermögen für

Wasserstoff Löslichkeitskurven von gleichem Charakter haben, vielmehr wird man den Grund dafür in der besonderen Bindung des Gases durch die Metalle zu suchen haben, ohne daß es zunächst möglich wäre, über die Art der Bindung eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen. Bei den Metallen mit geringem Absorptionsvermögen für Wasserstoff: Nickel, Eisen, Kobalt, Platin, Kupfer nimmt die Löslichkeit ausnahmslos mit steigender Temperatur zu. Während also beim Tantal und Palladium der Vorgang der Absorption exotherm ist, verläuft er bei den übrigen Metallen endotherm.

Die Abhängigkeit der absorbierten Menge vom Druck ist nur für Temperaturen oberhalb 450° festgestellt worden; möglicherweise werden unterhalb 450°, also in dem Gebiet größter Löslichkeit, ähnliche Abweichungen von der Quadratwurzel-Beziehung bestehen, wie sie Hoitsema zuerst am Palladiumschwamm festgestellt hat[1]). Soweit aber die Beobachtungen reichen, löst das Tantal bei gegebener Temperatur eine Wasserstoffmenge, die der Quadratwurzel des Wasserdrucks proportional ist, und verhält sich darin ganz ebenso wie alle übrigen gaslösenden Metalle.

Mit den Ergebnissen der Arbeit von v. Pirani stimmen die unserigen fast in allen Punkten überein. Die beim Glühen und Erkalten in Wasserstoff zurückgehaltenen Gasmengen sind von v. Pirani gewichtsanalytisch zu 0.4 %, von uns gasvolumetrisch zu 0.42 % bestimmt worden. Der vorher elastische Draht war nach dem Behandeln mit Wasserstoff brüchig und krystallinisch geworden und erlangte beim Erhitzen auch im Vakuum seine frühere Beschaffenheit nicht wieder, trotzdem — und hierin weichen unsere Beobachtungen ab — der Wasserstoff dem Tantal beim Glühen im Vakuum vollständig entzogen wird. Die Reaktion zwischen Gas und Metall ist also reversibel, die Strukturveränderung aber nicht. Erst wenn die Struktur des Drahtes bei hoher Weißglut durch Sintern wieder dichter wird, gewinnt er, wie v. Pirani angibt, allmählich die alten Eigenschaften zurück[2]). Die Versuche sprechen also nicht da-

[1]) Ph. Ch. **17**, **1** [1895].

[2]) Auch die Vergrößerung des elektrischen Widerstandes wird sicher teilweise durch die Strukturänderung bedingt. Der Widerstand des nach einander in Wasserstoff und im Vakuum geglühten Drahtes erfährt also durch die Auflockerung der Struktur eine Zunahme r; macht man die naheliegende Annahme, daß beim Erwärmen nur w, nicht aber r wächst, so folgt daraus, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in dem Verhältnis $\frac{w}{w+r}$ kleiner erscheint, als beim reinen Tantal. Bei v. Pirani ist das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten etwa 1 : 3, der Quotient $\frac{w}{w+r} = \frac{1}{2.1}$ bis $\frac{1}{1.7}$.

für, daß ein Teil des Wasserstoffes anders gebunden ist, als der Rest. In welcher Form das Gas gelöst wird, ob als Tantalwasserstoffverbindung oder ohne eine Valenzbetätigung des Metalles, muß einstweilen unentschieden bleiben.

Wie das Tantal, so wird das Wolfram in der Industrie der Metallfadenlampen verwendet. Im Anschluß an das Vorige seien deshalb noch einige Versuche mitgeteilt, die wir auf Anregung von Hrn. Dr. Arth. Müller in Fürstenwalde mit Wolfram angestellt haben. Das Metall war uns in Form sehr dünner harter Fäden von der Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde an der Spree in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Durch Erhitzen im Vakuum wurden dem Metall geringe Gasmengen entzogen, ebenso nach dem Glühen und Erkalten im Wasserstoff.

Tabelle V. (Reaktionsgefäß: Porzellanrohr.)

Wolfram g	Gasabgabe beim Glühen im Vakuum ccm	nach Erkalten in H_2 ccm
12.5	2.35	1.14
43.90	4.84	1.10

Schon diese Zahlen beweisen, daß die Löslichkeit nur eine sehr geringe sein kann. Weitere Versuche mit Wasserstoff wurden bei 1030—1500° ausgeführt; als Vergleichsgas konnte Stickstoff benutzt werden, der bis zu der höchsten Versuchstemperatur (1500°) nicht mit Wolfram reagierte.

Tabelle VI. (Reaktionsgefäß: Porzellanrohr.)

Wolfram g	Dauer	Temperatur	p	absorb. ccm H_2	Rückgang	Kontrolle
43.90	30	1230	760	0.70	0.07	— 1.03
	20	1130	760	0.61	0.05	+ 0.24
	15	1030	760	0.62	0.03	+ 0.27
	30	1230	760	0.35	0.03	— 0.30
50.0	40	1400	749	1.25	0.31	— 3.17
	25	1500	749	1.09	0.34	— 2.31
12.5	35	1230	757	0.88	0.14	— 1.37
	35	1230	760	0.68 CO	0.04	+ 0.58

Eine bestimmte Abhängigkeit der Absorptionswerte von der Wolframmenge und der Temperatur ist nicht zu erkennen. Die Zahlen sind also keinesfalls Gleichgewichtswerte. Man kann aus ihnen aber schließen, daß die Löslichkeit von Wasserstoff in Wolfram bis 1500° aufwärts sehr klein ist[1]).

Zusammenfassung: 1. Die Löslichkeit des Wasserstoffes in Tantal wurde bis 1330° aufwärts gemessen; sie wird für gleichen Wasserstoffdruck mit steigender Temperatur kleiner und ist bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Durch Glühen in Wasserstoff erfährt der Tantaldraht eine Strukturänderung, die auch bestehen bleibt, wenn der Wasserstoff dem Metall durch Glühen im Vakuum entzogen wird. Stickstoff reagiert mit Tantal langsam oberhalb 900° unter Nitridbildung.

2. Wolfram löst Wasserstoff bis 1500° nur in sehr geringer Menge; Stickstoff reagiert mit Wolfram bis 1500° nicht.

Die vorstehende Arbeit ist mit Unterstützung der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

Leipzig, 14. Juli 1911.

---

311. Th. Zerewitinoff und Iw. Ostromisslensky: Über Bariumoxyd als Reduktionsmittel: Die Reduktion von Nitrobenzol zu Nitroso-, Azo-benzol, Anilin, Phenazin und Ammoniak.

[Mitt. aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Beim Erwärmen einer Mischung von Bariumoxyd mit Nitrobenzol bis auf 208° kann man die Bildung von Nitrosobenzol leicht nachweisen; damit sich die Ausbeute an diesem Produkt möglichst gut gestaltete, schien es uns von vornherein notwendig, es aus der Reaktionsmischung sofort nach der Bildung zu entfernen. Wir ließen daher die Dämpfe von Nitrobenzol über in einem Rohr erwärmtes Bariumoxyd streichen. Dabei ergab sich, daß so die Reduktion noch weiter geht: sie kann nicht bei der Bildung von Nitrosobenzol festgehalten werden. Als Hauptprodukt tritt hierbei Azobenzol auf; gleichzeitig bilden sich in nicht unbeträchtlicher Menge Phenazin und Anilin, nebenher sehr wenig Ammoniak.

Wir haben weiter versucht, das Nitrobenzol mittels Kohle bezw. Bimsstein zu reduzieren. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Nitro-

---

[1]) Der letzte Versuch der Tabelle 6 ist mit Kohlenoxyd angestellt und zeigt, daß dieses sich gegen Wolfram ähnlich verhält wie Wasserstoff.

benzols wurde bedeutend vermindert, während die Reaktionstemperatur erhöht wurde; das Nitrobenzol blieb aber ohne Veränderung.

Dieselben negativen Resultate haben wir auch beim Ersatz des Bariumoxydes durch ungelöschten Kalk, wie auch durch Strontiumoxyd erhalten.

Bei der Reduktion von *p*-Nitrotoluol mittels Bariumoxyd entsteht *p*-Toluidin (Hauptprodukt) neben einer krystallinischen, gelbrot gefärbten Substanz vom Schmp. 139°; diese ist offenbar das entsprechende Azotoluol, sie wurde aber nicht analysiert.

o-Nitrotoluol gibt mit Bariumoxyd behandelt ausschließlich *o*-Toluidin.

m-Dinitrobenzol wird durch BaO nicht verändert; bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein.

Die Einwirkung des Bariumoxydes auf aliphatische Nitroverbindungen ist von uns bisher noch nicht genügend untersucht worden. Bei der Reduktion von Nitromethan mittels Bariumoxyd (250—265°) werden unter anderem Ammoniak, Methylamin und Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe gebildet. Jedenfalls ist hier die Bildung von Nitrosomethan bezw. Methylenoxim: $CH_3.NO \rightleftharpoons CH_2:N.OH$, nicht zu erwarten, da dies sich anscheinend sehr leicht schon im Entstehungszustande zersetzt.

Wird das Bariumoxyd durch Baryt ersetzt, so bilden sich — wenn man von Nitrobenzol ausgeht — nur Anilin und Phenazin: Nitroso- bezw. Azo-benzol werden nicht gebildet.

Bei quantitativ angestellten Versuchen konnten wir in den gasförmigen Reaktionsprodukten mit alkalischer Pyrogallollösung keine Spur Sauerstoff nachweisen.

Einige der beschriebenen Versuche sind auf unsere Veranlassung von Hrn. stud. A. Dmitriew angestellt worden.

Über den Mechanismus der Reaktion. Die Bildung des Nitrosobenzols und Azobenzols verläuft hier unzweifelhaft nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NO_2 + BaO = C_6H_5.NO + BaO_2,$$
$$2C_6H_5.NO + 2BaO = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + 2BaO_2.$$

Wie zu erwarten war, konnten wir im Bariumoxyd nach der Verwendung keine Spur Superoxyd finden: unter den innegehaltenen Reaktionsbedingungen (230°) müßte das gebildete Superoxyd sofort in Sauerstoff und Oxyd zerfallen[1]).

[1]) Nitrobenzol verkohlt z. T. in Bariumoxyd; die Oberfläche des letzteren bedeckt sich daher nach einiger Zeit mit einer Schicht kohliger Substanz; dann bleibt die Reaktion stehen.

In Übereinstimmung mit der eben angeführten Reaktionsgleichung tritt die Reaktion, wenn Bariumoxyd durch Strontium- bezw. Calciumoxyd ersetzt wird, nicht ein: es bildet sich kein Nitroso- bezw. Azobenzol, da die angeführten Metalle kein Superoxyd bilden.

In den gasförmigen Reaktionsprodukten konnten wir — wie schon erwähnt — keine Spur von Sauerstoff nachweisen; Sauerstoff müßte aber nach der Gleichung: $2 BaO_2 = 2 BaO + O_2$ entstehen. Offenbar verbrennt dieser Sauerstoff einen Teil des zufließenden Nitrobenzols.

Es bleibt nun übrig zu erklären, auf welche Weise die Bildung von Anilin und Ammoniak vor sich geht.

Von vornherein könnte man vermuten, daß der Wasserstoff der NH_2-Gruppe bezw. des NH_3-Moleküls durch pyrogene Abspaltung aus Nitrobenzol entsteht. Aber diese Vermutung ist schon an sich sehr unwahrscheinlich. Wir sind auch eben zu dem Schluß gekommen, daß das Nitrobenzol während der Reaktion oxydiert werden müßte. Ferner wird beim Durchstreichen von Nitrobenzol über erhitzte Kohle, Bimsstein, Kalk bezw. Strontiumoxyd (230—260°) kein Anilin und kein Ammoniak gebildet. Auch wird beim Erwärmen von *o*-Nitrotoluol in einem zugeschmolzenen Rohr bis auf 275° keine Spur von Amin gebildet[1]).

Es ist schon lange bekannt, daß sich manche organische Verbindungen beim Erwärmen mit Ätznatron bezw. mit Kali (150—300°) oxydieren. So wird z. B. Glykol, $CH_2(OH).CH_2(OH)$, beim Erwärmen mit Kali sehr leicht in Oxalsäure verwandelt; gleichzeitig entwickelt sich aus der Mischung freier Wasserstoff[2]), der offenbar die Reduktionsprozesse unter geeigneten Bedingungen hervorrufen könnte. Durch eine ähnliche Reaktion könnte die Reduktion wohl auch im vorliegenden Falle verursacht werden.

Übrigens kann bei der Bildung von Anilin und Ammoniak Bariumoxyd auch durch Baryt ersetzt werden (siehe weiter unten).

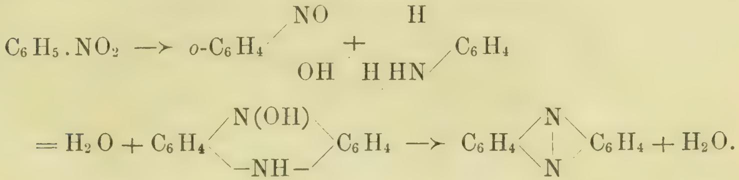
Das Phenazin bildet sich entweder durch Reduktion und gleichzeitige Kondensation unter Austritt von Wassermolekülen,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} NO_2 & H- \\ + & \\ H & O\ \ ON \end{matrix}\right>C_6H_4 - 3\,O - H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right>C_6H_4,$$

[1]) Offenbar entsteht er durch Dissoziation der anwesenden, bezw. während der Reaktion sich bildenden Wassermoleküle. Vergl. darüber: I. Ostromisslensky, Ph. Ch. **57**, 341 [1906].

[2]) I. Ostromisslensky, B. **43**, 2774 [1910].

oder aber es wird nach einer Reaktion erzeugt, die zuerst von Wohl und Aue beim Erwärmen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit Ätznatron auf 140° beobachtet wurde:



Unter den oben angeführten Reaktionsbedingungen wird Anilin bei Gegenwart von noch nicht verändertem Nitrobenzol und Bariumoxyd (230°) gebildet[1]). Ferner haben wir beobachtet, daß Phenazin sich neben Anilin auch beim Überleiten von Nitrobenzol-Dämpfen über Baryt reichlich bildet.

Bei der Identifizierung der von uns erhaltenen Verbindung mit Phenazin haben wir einige bis jetzt noch nicht beschriebene Doppelverbindungen desselben mit Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin dargestellt; sie haben die Zusammensetzung:

$$C_6H_4(OH)_2, 2(C_6H_4)_2N_2.$$

Experimenteller Teil.

Bildung von Nitrosobenzol. 80 g BaO und 200 g $C_6H_5.NO_2$ werden im Ölbade 1½—2 Stunden lang auf 208° erwärmt. Beim darauffolgenden Destillieren des Nitrobenzols geht das gebildete Nitrosobenzol in der ersten, schön grün gefärbten Fraktion über.

Beim Erwärmen der Ausgangsstoffe an einem Rückflußkühler sublimiert das Nitrosobenzol; es scheidet sich oft im kalten Teile des Kühlrohres in festem Zustande aus. Die Ausbeute ist sehr gering.

Bildung von Azobenzol, Anilin, Ammoniak und Phenazin.

In ein schwer schmelzbares gläsernes Rohr (Durchmesser 27 mm, Länge ca. 130 cm) wurde in dicken, bohnengroßen Stückchen Bariumoxyd eingeführt (Schichtenlänge ca. 60 cm; Gesamtgewicht ca. 400 g). An das Ende dieses Reaktionsrohres wurde mittels eines Stopfens ein mit Nitrobenzol gefüllter Scheidetrichter mit schräg gebogenem Ansatz dicht eingesetzt; das andere Ende wurde mit der Vorlage, die

[1]) Schichutsky hat Phenazin beim Überleiten von Anilin über bis auf Rotglut erwärmtes Bleioxyd hergestellt (Ж. 6, 248): nach Bernthsen entsteht das Phenazin direkt beim Durchstreichen von Anilin durch ein stark erhitztes Glasrohr (B. 19, 3257 [1886]). Offenbar hat die von uns bei 213° beobachtete Reaktion mit diesem pyrogenen Prozeß nichts zu tun.

mit einem Rückflußkühler versehen war, verbunden. Das obere Ende des Kühlers verbindet man mit einer leeren (bezw. mit Wasser gefüllten) Drechslerschen Flasche, die ihrerseits mit einer Wasserpumpe in Verbindung steht. Die Reaktionsprodukte und unverändertes Nitrobenzol wurden aus dem Rohre immer abgesaugt.

Das schräg gestellte Reaktionsrohr wurde mit einem eisernen, mit Thermometer versehenen Mantel umgeben.

Die Zuflußgeschwindigkeit des Nitrobenzols (reguliert durch eingeschliffenen Hahn im Scheidetrichter) betrug 9—11 Tropfen pro 1 Min., die Temperatur des Bariumoxydes 225—230°.

Eingeführt wurden 84 g $C_6H_5.NO_2$; Versuchsdauer: 4.5 Stunden. Das Gesamtgewicht der Rohprodukte betrug ca. 80 g. Im Destillat (Saugflasche) wurde eine nach Ammoniak und Anilin riechende dunkelbraune Flüssigkett erhalten, aus welcher nachher Azobenzol auskrystallisierte.

Das Ammoniak wurde mit Wasser extrahiert und mit Neßlers Reagens nachgewiesen.

Die Hauptmasse des Azobenzols kondensierte sich im kalten Teile des Reaktionsrohres. Das gut abgepreßte Azobenzol wurde mit Salzsäure in der Kälte sorgfältig extrahiert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Charakteristische, glänzende, rote Täfelchen vom Schmp. 68°.

Bei Neutralisation des oben erwähnten salzsauren Extraktes mit Natron scheidet sich in Flocken eine Substanz aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 171°.

0.1645 g Sbst.: 0.4865 g CO_2, 0.0691 g H_2O. — 0.2090 g Sbst.: 28.35 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{12}H_8N_2$. Ber. C 80.0, H 4.48, N 15.56.
Gef. » 80.65, » 4.72, » 15.61.

Die Analyse des Pikrates (dargestellt aus alkoholischen Lösungen der Komponenten: seidenglänzende, gelbe Nädelchen, Schmp. 181°) ergab:

0.1013 g Sbst.: 15.1 ccm N (18.8°, 761 mm).

$C_{12}H_8N_2, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 17.11. Gef. N 17.17.

Die ursprüngliche Substanz löst sich in kochendem Wasser nur in Spuren auf; sie ist aber in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich. Sie ist sublimierbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv purpurroter Färbung auf.

Wird die Lösung der Substanz in absolutem Alkohol mit Wasser vorsichtig versetzt, so scheidet sich allmählich die freie Base in farblosen, oft noch größeren Nädelchen, als die ursprüngliche Sub-

stanz, aus. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (oder beim Sublimieren) nimmt dies farblose Präparat wieder gelbe Färbung[1]) an. In der Substanz fehlen Wasserstoffatome, die mit dem Stickstoff verbunden sind; dies wurde nach der »magnesiumorganischen« Methode, die der eine von uns ausgearbeitet hat[2]), bewiesen. Hieraus ergibt sich die Struktur der Substanz:



Wir haben das Phenazin auf synthetischem Wege durch Erwärmen von Brenzcatechin mit *o*-Phenylendiamin nach Riß[3]) hergestellt. Es erwies sich mit der oben beschriebenen Substanz identisch. Wir haben einige noch nicht beschriebene Doppelverbindungen des Phenazins, und zwar mit den Dioxybenzolen dargestellt. Man erhält sie durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten in der Kälte. Die Krystallisation der Verbindungen geht allmählich vor sich.

Phenazin-Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$. Orangegelbe Nädelchen, verkohlt beim langsamen Erwärmen im Capillarrohr allmählich; schmilzt unter Zersetzung etwa bei 232°.

0.1268 g Sbst.: 13.45 cm N (18.5°, 748.5 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_4$. Ber. N 11.94. Gef. N 12.07.

Phenazin-Resorcin, $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$. Hellgelbe Nädelchen, Schmp. 213.5°.

0.1237 g Sbst.: 13.35 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_4$. Ber. N 11.94. Gef. N 12.30.

Phenazin-Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$. Hellgelbe Nädelchen, krystallisiert aus Alkohol in sternartig verzweigten Aggregaten. Schmilzt bei 184°.

Die flüssigen Produkte destillieren etwa bei 183° über; sie stellen freies Anilin dar. Es wurden nur sehr unbeträchtliche Mengen unveränderten Nitrobenzols wiedererhalten.

Durch einen speziell angestellten quantitativen Versuch haben wir festgestellt, daß bei der Reduktion des Nitrobenzols mittels Bariumoxyd unter den oben angegebenen Bedingungen sich die Reaktionsprodukte in folgender Ausbeute bilden:

100 g des Nitrobenzols gaben { 2.7 g Phenazin, 3.4 g Anilin, 28.4 g Azobenzol.

[1]) Der Schmelzpunkt der Substanz bleibt immer ohne Veränderung; diese Eigentümlichkeit des Phenazins ist bisher noch nicht beschrieben.

[2]) Th. Zerewitinoff, B. **40**, 2023 [1907]; **41**, 2233 [1908]; **43**, 3590 [1910].

[3]) B. **19**, 2207 [1886].

Wirkung von Veränderungen der Reaktionsbedingungen.

1. Schichtenlänge des Bariumoxyds: 38 cm (ca. 280 g); Zuflußgeschwindigkeit des Nitrobenzols: 4–6 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 228–238°. — Das Nitrobenzol blieb ohne Veränderung. Wir konnten im Destillate keine Spur Anilin mit Chlorkalk usw. nachweisen.

2. Schichtenlänge: 38 cm; Zuflußgeschwindigkeit: 6 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 250°. — Es bilden sich Anilin und Ammoniak; Azobenzol wird nicht gebildet. Die Hauptmasse des Nitrobenzols bleibt ohne Veränderung.

3. Schichtenlänge: 60 cm (ca. 400 g); Zuflußgeschwindigkeit: 6–8 Tropfen pro 1 Minute: Temperatur 213°. — Es bilden sich Anilin, Ammoniak, Phenazin und Azobenzol; die Hauptmasse des $C_6H_5.NO_2$ bleibt ohne Veränderung.

4. Schichtenlänge: 60 cm; Zuflußgeschwindigkeit: 9–11 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 230°. — Diese Bedingungen sind für die Reduktion des Nitrobenzols die günstigsten, wie von uns rein empirisch festgestellt wurde.

o-Nitrotoluol läßt sich mittels Bariumoxyd zu *o*-Toluidin reduzieren (Reaktionstemperatur: 265–270°; Zuflußgeschwindigkeit: 4–5 Tropfen pro 1 Minute; Schichtenlänge: 60 cm). Die Bildung des entsprechenden Azotoluols bezw. Tolazins wurde nicht beobachtet; die Hauptmasse des *o*-Nitrotoluols bleibt ohne Veränderung.

p-Nitrotoluol wird durch Bariumoxyd bei ca. 270–280° zu *p*-Toluidin reduziert. (Zuflußgeschwindigkeit: 6 Tropfen pro 1 Minute, Schichtenlänge: 60 cm.) Gleichzeitig bildet sich in sehr unbeträchtlicher Menge eine krystallinische, orangegelb gefärbte Substanz vom Schmp. 139–140°, die in Alkohol schwer, in Benzol, Äther usw. leicht löslich ist. Die Substanz enthält Stickstoff; basische Eigenschaften fehlen: sie löst sich in Salzsäure nicht, so daß sie auf diesem Wege leicht vom Toluidin zu befreien ist. Offenbar stellt diese Substanz das entsprechende Azotoluol dar, das nach Petriew bei 144° schmilzt.

m-Dinitrobenzol wird durch Bariumoxyd unter den angegebenen Bedingungen gar nicht verändert, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

Über die Veränderungen im Bariumoxyd. Durch die ausbleibenden Reaktionen mit Chromsäure, sowie mit Titansäure wurde bewiesen, daß im Bariumoxyd, das mehrere Male zur Reaktion gebracht war, keine Spur von Superoxyd enthalten ist. Auf der Oberfläche ist dies Bariumoxyd immer mit einer Schicht kohliger Substanz bedeckt.

Durch Strontiumoxyd, Kalk, Kohle, Bimsstein wird das Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol unter denselben Bedingungen — ja sogar bei höherer Temperatur (255°) und einer Zuflußgeschwindigkeit des

$C_6H_5.NO_2$ von 5 Tropfen pro 1 Minute — gar nicht verändert. Bei weiterem Erwärmen des Reaktionsrohres tritt nur Verkohlung ein.

Bariumhydroxyd reduziert das Nitrobenzol bei ca. 250° zu Anilin und Phenazin. Azobenzol wird hierdurch nicht gebildet. Die Hauptmasse des Nitrobenzols bleibt ohne Veränderung. Das Anilin nebst Phenazin wurde mit Salzsäure von unverändertem Nitrobenzol befreit. Man fügt zu diesem salzsauren Extrakte der basischen Reaktionsprodukte heißes Wasser: das Phenazin scheidet sich als freie Base sofort aus, während das Anilinchlorhydrat in Lösung bleibt.

---

312. Johannes Scheiber: Über die Homologie von Anthranil und Methyl-anthranil.

[Mitteilung aus dem Inst. von E. Beckmann, Lab. f. a. Ch. der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

Zur Entscheidung der Frage, ob Anthranil (I bezw. II) und Methylanthranil[1]) (III) homolog sind oder nicht, ist von physikalischen

I. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}$ II. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>O$ III. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH_3}{N}>O$

Methoden der Konstitutionsbestimmung bislang lediglich die refraktometrische herangezogen. Das Ergebnis war kein eindeutiges. Denn wenn auch J. W. Brühl[2]) unbedingt Vorliegen von Homologie annahm, so war doch kurz zuvor von R. Anschütz[3]) und O. Schmidt[4]) das nichthomologe Anthranilsymbol I ebenfalls refraktometrisch begründet[5]).

In der Folgezeit ist denn auch das vorliegende Homologieproblem ständig von neuem diskutiert worden. Auf die Debatte kann hier

[1]) In vorliegender Arbeit ist die alte Nomenklatur beibehalten. G. Heller (B. **36**, 4184 [1903]) bezeichnet Methylanthranil als Methylanthroxan. Von E. Bamberger (B. **42**, 1674 [1909]) sind für Anthranil bezw. Methylanthranil die Namen Benzisoxazol bezw. Iz-Methylbenzisoxazol vorgeschlagen.

[2]) B. **36**, 3637, 4294 [1903]; Ph. Ch. **59**, 507 [1907]; auch die Differenz der Molvolumina deutet auf Vorliegen von Homologie (B. **36**, 3644 [1903]).

[3]) R. Anschütz und O. Schmidt, B. **35**, 3472 [1902].

[4]) B. **36**, 824, 2465 [1903]; Ph. Ch. **58**, 539 [1907].

[5]) Nach E. Bamberger, B. **42**, 1649 [1909], haben die genannten Autoren inzwischen ihren Standpunkt geändert.

nicht eingegangen werden[1]). Es sei nur auf zwei Punkte hingewiesen, welche gerade in letzter Zeit erörtert sind. Der eine betrifft das Verhalten von Anthranil und Methylanthranil gegenüber Salzsäure und festem Nitrit, der andere die Beziehungen der Anthroxansäure zum Anthranil. Nach G. Heller[2]) soll Anthranil sich gegenüber Salzsäure und Nitrit anders verhalten als Methylanthranil, wenn die Säure 23 % HCl enthält. In 39-proz. Säure würden analoge Produkte erhalten[3]). Diese Erscheinung solle so zu erklären sein, daß Anthranil der Konstitution I die Tendenz habe, unter dem Einfluß der konzentrierten Säure in solches der Struktur II überzugehen[4]). Diese Umwandlung erfolge aber noch nicht in 23-proz. Säure. E. Bamberger und Jarl Lublin traten den Grundlagen dieser Auffassung zwar entgegen, indem sie gleichartigen Reaktionsverlauf auch beim Arbeiten in 23-proz. Säure behaupteten[5]). G. Heller hat ihrer Ansicht indes nicht zuzustimmen vermocht[6]). — Weiterhin ist darauf hingewiesen, daß Anthroxansäure durch Kohlensäure-Abspaltung in Anthranil übergehen müsse, falls letzteres im Sinne von II konfiguriert sei:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.COOH \\ N \end{matrix} \rangle O \xrightarrow{-CO_2} C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ N \end{matrix} \rangle O$$ [7]).

Eintritt einer derartigen Reaktion ist ja unzweifelhaft nachgewiesen, indes in Ausbeuteverhältnissen[8]), welche allzuweite Schlußfolgerungen nicht ratsam erscheinen lassen. Später haben dann zwar E. Bamberger und Sven Lindberg[9]) gezeigt, daß Anthroxansäure auf analoge Weise darstellbar sei, wie Anthranil bezw. Methylanthranil. Trotzdem erschien Auffindung neuer durchsichtiger Beziehungen nicht überflüssig. Denn die unzweifelhafte Bildungsanalogie von Anthranil und Methylanthranil hat ja die Diskussion der Homologie beider auch nicht verhindert.

---

[1]) Die Literatur befindet sich in diesen Berichten und im Journal für prakt. Chemie. Eine Arbeit G. Hellers ist in den Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig **62**, 46—56 [1910] abgedruckt.

[2]) J. pr. [2] **77**, 161 u. 168 [1908].

[3]) J. pr. [2] **80**, 325 [1909]. [4]) l. c. S. 328.

[5]) B. **42**, 1676 [1909]; E. Bamberger, J. pr. [2] **81**, 254 [1910].

[6]) Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 51, Anm. 4, [1910].

[7]) G. Heller, J. pr. [2] **77**, 161 u. 168 [1909]; **80**, 321 ff. [1910]; Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 53 [1910]; E. Bamberger und Elger, B. **42**, 1664 [1909]; E. Bamberger, J. pr. [2] **81**, 254 [1910].

[8]) Die Umwandlung erfolgt zu 0.25 %; nebenher entstehen 35 % Anilin (vergl. G. Heller, Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 54 [1910]).

[9]) B. **43**, 122 [1910].

Es lag nahe, über die noch offenen Fragen der angedeuteten Art Aufschluß durch Anwendung einer physikalischen Methode anzustreben, wozu Untersuchung der ultravioletten Absorption geeignet erschien.

So konnte Feststellung der Homologie keine Schwierigkeiten bieten. Der geringe Einfluß, den Ersatz von Wasserstoff durch Methyl auf den Charakter der Absorption hat, ist ja in so vielen Fällen festgestellt[1]), daß man unbedenklich auch umgekehrt aus der Analogie der Absorptionen einer Wasserstoff- und ihrer Methylverbindung auf Konstitutionsgleichheit schließen darf. Um so mehr, da selbst feinere strukturelle Verschiedenheiten den Charakter der Absorption außerordentlich beeinflussen[2]).

Über eventuelle Änderungen des Strukturzustandes der Anthranile durch Salzsäure mußten Absorptionsmessungen ebenfalls Aufklärung geben. Endlich war auch aus der Art der Anthroxansäure-Absorption ein Rückschluß auf deren Beziehung zum Anthranil möglich.

Das Ergebnis der Untersuchung bildet den Gegenstand dieser Mitteilung. Bemerkt sei, daß die benutzten Präparate in liebenswürdiger Weise von Hrn. G. Heller zur Verfügung gestellt wurden, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Im übrigen hat Hr. cand. A. Deutschland bei Ausführung der zahlreich angestellten Versuche Anteil gehabt[3]).

Zunächst wurde (Fig. I) das Verhalten von Anthranil und Methylanthranil in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Hexan) festgestellt. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurven war kaum zu konstatieren. Ein Versuch, an Stelle der verdünnten Lösungen homogenes Anthranil zu benutzen, scheiterte an dessen allzustarker Absorption, weil die Herstellung der benötigten sehr

---

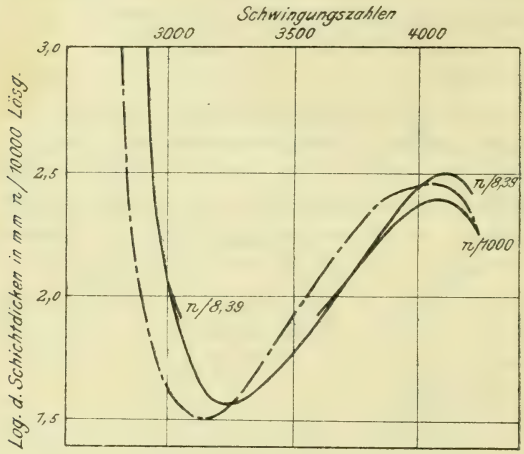
[1]) Es sei auf die Tatsache hingewiesen, daß die Absorptionen einer Säure und ihres Methylesters fast oder vollkommen identisch sind. Übereinstimmung im Charakter der Absorption zeigt sich ferner bei Benzol und Toluol, Benzaldehyd und Acetophenon usw.

[2]) Keto- und Enolform, Lactam und Lactim usw. absorbieren verschieden.

[3]) Die Messungen wurden mit einem Bunsen-Kirchhoffschen Spektroskop ausgeführt, dessen Optik aus Quarz-Flußspat-Achromaten bestand. Die Länge der Spektren war etwa 5 cm. Als Lichtquelle diente ein starker Eisenfunke, der bei 20 Sek. Belichtungsdauer gute Bilder zu erzeugen erlaubte. Photographiert wurde mit Color-Platten, entwickelt mit stets frisch bereitetem Adurolentwickler, unter Zusatz von etwas Bromkalium. Das Ausmessen geschah mit Hilfe einer Standartplatte, wobei die Intensitätsdifferenzen des Eisenlichtes möglichst berücksicht wurden. (Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, 1911, S. 223.) Die graphische Darstellung ist die übliche.

dünnen Schichten (0.001 mm und weniger) nicht gelang. Wohl aber wurde eine konzentriertere Hexanlösung, $^{n}/_{8.39}$, gemessen, ohne daß sich indes hierbei andere Abweichungen ergeben hätten, als in den Versuchsfehlern begründet sind. Das Zusammenfallen der Kurven für $^{n}/_{1000}$- und $^{n}/_{8.39}$-Lösungen beweist, daß Anthranil — wenigstens in Hexan — dem Beerschen Gesetz gehorcht, ein Zeichen für die Unabhängigkeit seines Molekularzustandes von der Verdünnung.

Figur I.



Anthranil in Alkohol, Äther, Hexan ————

Methylanthranil in Alkohol, Äther, Hexan —‐‐—‐—

Weiterhin aber, und das ist das wesentlichste Ergebnis dieser Messungen, zeigte sich im Absorptionsvermögen von Anthranil und Methylanthranil eine Analogie, die gar keinen anderen Schluß zuläßt, als den, daß beide Stoffe tatsächlich homolog sind. Ein Anthranil der Formel I hätte eine abweichende Absorption besitzen müssen.

Die vorstehende Schlußfolgerung findet ihre Bestätigung auch im optischen Verhalten der beiden Anthranile bei Gegenwart von Salzsäure.

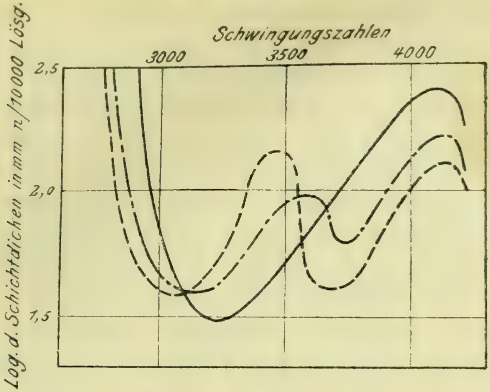
Zunächst konnte festgestellt werden, daß selbst 100 Äquivalente HCl das Absorptionsvermögen alkoholischer Lösungen nicht beeinflussen. Ein anderes Verhalten zeigte sich aber bei Lösungen in wäßriger Salzsäure.

Zur Untersuchung der hierbei obwaltenden Verhältnisse wurde in folgender Weise verfahren: Abgewogene Mengen der beiden Anthranile wurden mittels 4.9-proz. Salzsäure zu $^{n}/_{50}$ gelöst. Von diesen Urlösungen waren dann je 2.5 ccm auf 100 ccm zu verdünnen, damit die für die Untersuchung benötigte Konzentration $^{n}/_{2000}$ resultierte. Das

Auffüllen geschah mit 4.9-, 24.5-[1]) und 39-proz. Salzsäure. Bei Bereitung der Versuchslösungen wurde mit möglichster Schnelligkeit verfahren und die Absorptionsmessung sofort angeschlossen.

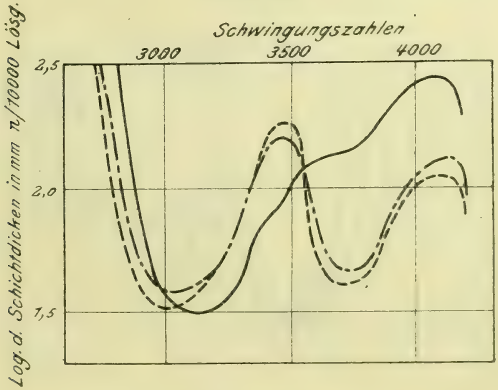
In Figur II und III sind die derart erhaltenen Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Figur II.



Anthranil
in 4.9-proz. HCl ————, in 24.5-proz. HCl —·—·—
in 39-proz. HCl - - - - - -, Urlösung n/50 in 4.9-proz. HCl, frisch.

Figur III.



Methylanthranil
in 4.9-proz. HCl ————, in 24.5-proz. HCl —·—·—
in 39-proz. HCl - - - - - - - -, Urlösung n/50 in 4.9-proz. HCl, frisch.

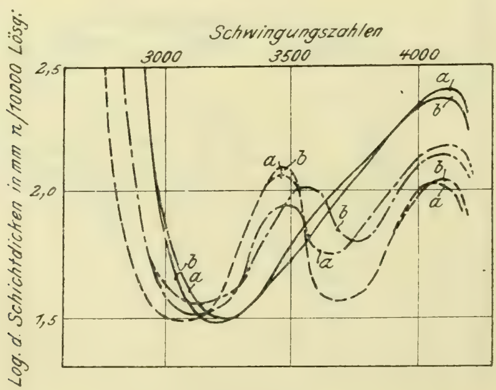
---

[1]) G. Heller hat bei seinen Versuchen — vergl. l. c. — 23-proz. Salzsäure benutzt. Bei Verdünnung von 97.5 ccm 24.5-proz. Säure mit 2.5 ccm Säure von 4.9% resultiert ein Gemisch mit 24 % HCl. Schwankungen von 1—2% im Salzsäuregehalt beeinflussen das Resultat in keiner Weise, weshalb die Konzentrationen 23—25% praktisch gleich zu setzen sind.

Man sieht deutlich, daß der Charakter der Absorption bei beiden Anthranilen durch die Konzentration der zur Bereitung der Lösungen benuzten Säure in erheblichem Maße beeinflußt wird. Während aber in 4.9-proz. Säure die Absorptionen beider Stoffe einander sehr ähnliche sind (obwohl beim Methylanthranil schon eine kleine Andeutung einer zweiten Bande erkennbar ist), weisen sie in 24.5-proz. Säure eine deutliche Verschiedenheit von einander auf, die in 39-proz. Säure wieder verschwunden ist. Es ergibt sich hieraus, daß die von G. Heller betonte Unterschiedlichkeit des Zustandes von Anthranil und Methylanthranil in ca. 24-proz. Salzsäure tatsächlich besteht und in 39-proz. Säure auch wieder aufgehoben ist. Unzutreffend ist indes die Meinung, derzufolge die konzentrierte (39-proz.) Säure Anthranil der Formel I in solches vom Typ II umlagere. Die Verhältnisse liegen vielmehr so, daß gleichartig konstituiertes Anthranil und Methylanthranil durch Salzsäure verschiedener Konzentration zwar qualitativ, aber nicht quantitativ gleichartig beeinflußt werden.

In den eben skizzierten Verhältnissen ändert sich auch nichts, wenn man die zur Untersuchung benötigten $^{n}/_{2000}$-Lösungen unter Benutzung von $^{n}/_{50}$-Urlösungen in 39-proz. Salzsäure anfertigt. (Fig. IV und V, Kurven a). Selbst nach 8—10-tägigem Stehen dieser Urlösungen ist das Absorptionsbild das gleiche geblieben (Kurven *b*).

Figur IV.



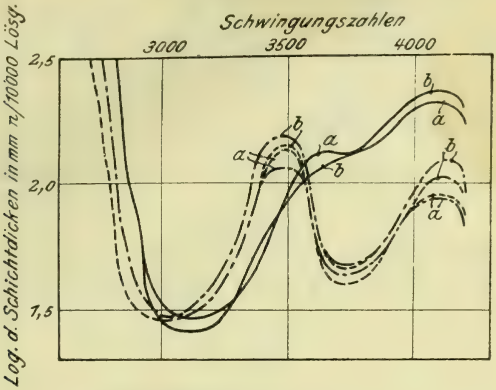
Anthranil

in 4.9-proz. HCl ————, Urlösung $^{n}/_{50}$ in 39-proz. HCl.
in 24.5-proz. HCl -—-—-, a = sofort untersucht.
in 39-proz. HCl ---------, b = nach 8—10 Tagen.

Es ist das ein Beweis für die große Beständigkeit der Anthranile gegenüber Salzsäure und eine optische Bestätigung früherer Angaben

hierüber[1]). Gleichzeitig ergibt sich, daß die Ursache der veränderten Absorption nicht in einer Aufspaltung durch die Salzsäure gesehen werden darf, denn alsdann wären Verschiedenheiten bei den über die $^{n}/_{50}$-Urlösungen in 4.9- bezw. 39-proz. Säure bereiteten Versuchslösungen zu erwarten gewesen.

Figur V.



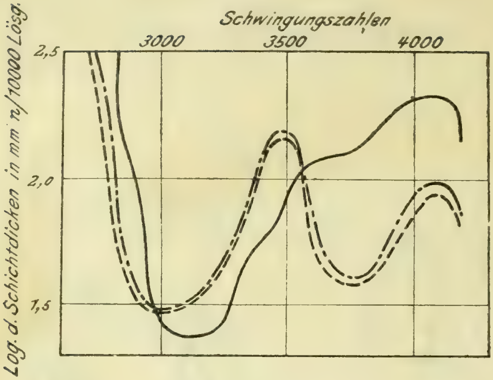
Methylanthranil

in 4.9-proz. HCl ————, Urlösung $^{n}/_{50}$ in 39-proz. HCl.
in 24.5-proz. HCl –·–·–·–, a = sofort untersucht.
in 39-proz. HCl ----------, b = nach 8—10 Tagen.

Merkwürdigerweise verhalten sich die Urlösungen in 4.9-proz. Salzsäure beim Altern etwas anders. Denn während die des Methylanthranils nach 12 Tagen noch Kurven der bei sofortiger Untersuchung erhaltenen Art resultieren ließ (Fig. VI, vergl. III), ergab die des Anthranils abweichende Absorptionen. So zeigte schon am 3. Tage die Kurve der 4.9-proz. Salzsäurelösung Andeutungen einer zweiten Bande (Fig. VII, vergl. II); in 24.5- bezw. 39-proz. Säure war ferner jetzt eine größere Übereinstimmung als vorher zu konstatieren, indem die zweite der hier sonst zu beobachtenden Banden völlig verflachte. Über die Ursache dieser Erscheinung kann Sicheres nicht gesagt werden.

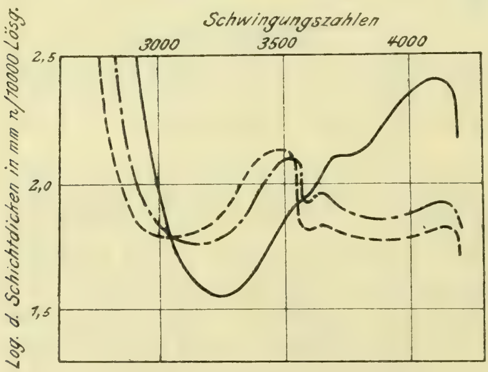
[1]) Angaben hierüber finden sich an verschiedenen Stellen der Anthranil-Literatur. Für Anthranil ist die Säurebeständigkeit schon von P. Friedländer und R. Henriques (B. **15**, 2105 [1888]), sowie P. Friedländer und W. Schreiber (B. **28**, 1384 [1895]) hervorgehoben worden; sie ist mehrfach mit Rücksicht auf die Konstitution des Anthranils diskutiert worden. Für Methylanthranil bezeugt die Säurebeständigkeit u. a. G. Heller, J. pr. [2] **80**, 328 [1909] sowie Abh. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 55 [1910].

Figur VI.



Methylanthranil
in 4.9-proz. HCl ————, in 24.5-proz. HCl —·—·—
in 39-proz. HCl ----------, Urlösung $^{n}/_{50}$ in 4.9-proz. HCl, 12 Tage alt.

Figur VII.

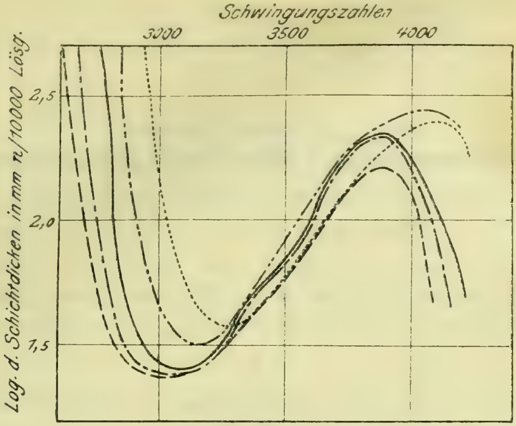


Anthranil
in 4.9-proz. HCl ————, in 24.5-proz. HCl —·—·—
in 39-proz. HCl ----------, Urlösung $^{n}/_{50}$ in 4.9-proz. HCl, 3 Tage alt.

Die optischen Beziehungen der beiden Anthranile zur Anthroxansäure finden sich in Fig. VIII dargestellt. Man sieht, daß die Säure in Alkohol und Äther gleichartig absorbiert. Zugleich erkennt man die Analogie ihrer Absorption mit denjenigen der beiden Anthranile. Die Carboxylgruppe hat die Lage der Anthranil-Bande lediglich ein wenig nach Rot verschoben und zugleich etwas vertieft, also den von

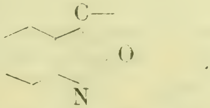
vornherein zu erwartenden bathochromen Einfluß gezeigt[1]). Hiernach darf sicher angenommen werden, daß die auf Grund chemischer Feststellungen angenommene Konstitutionsanalogie zwischen Anthroxansäure und Anthranil zu Recht besteht.

Figur VIII.



Anthroxansäure in Alkohol und Äther ————
Anthroxansäure in 4.9-proz. HCl — — — —, in 39-proz. HCl ---------
Anthranil in Alkohol usw. ·········
Methylanthanil in Alkohol usw. —··—··—

Wäßrige Salzsäure verändert das Absorptionsvermögen der Anthroxansäure kaum, wie die weitgehende Übereinstimmung im Verlauf der für Lösungen in Alkohol bezw. Äther, 4.9- und 39-proz. Salzsäure gefundenen Absorptionskurven beweist. Hieraus ist ein Einfluß des am Isoxazolkomplex



sitzenden Substituenten auf das Verhalten der Iz-Benzisoxazole gegen Salzsäure zu folgern, derart, daß positive Atome oder Gruppen (H bezw. CH_3) günstig, negative (COOH) hemmend wirken. Da der an sich nur schwach basische Charakter der Anthranile in der Anthroxansäure wohl so gut wie völlig zum Verschwinden gekommen ist, erscheint Annahme von Salzbildung als wahrscheinlichste Ursache der nur bei

[1]) Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, Leipzig 1911, S. 125.

den Anthranilen beobachteten Beeinflussungen durch die Salzsäure[1]). Allerdings sind auch Veränderungen anderer Art denkbar, bei denen das Carboxyl der Anthroxansäure hemmend wirken könnte. Eine Entscheidung ist zurzeit noch nicht möglich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

313. Gustav Heller: Zur Kenntnis der *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure.

[Mittl. a. d. Laboratorium für Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

Gelegentlich meiner Versuche über Anthranil[2]) habe ich auch die *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen und die Verbindung statt nach der bisherigen Vorschrift von Claisen

---

[1]) Die Verschiedenheit in den Absorptionen der freien Anthranile und der hiernach eventuell anzunehmenden Chlorhydrate deutet auf strukturelle Änderungen bei der Salzbildung hin. Vielleicht bilden sich auch isomere Salze, von denen das eine normal, d. h. ähnlich wie die freie Base, das andere abweichend absorbiert. Vergl. hierzu die Mitteilungen A. Hantzsch' über isomere Pyridin- Chinolin- Acridin- usw. -Salze, B. **44**, 1783 [1911].

[2]) Aus den voranstehenden Versuchen von Hrn. Joh. Scheiber ergibt sich als bemerkenswertes Ergebnis die durch den Verlauf der Kurven anschaulich gemachte Verschiedenheit des Zustandes von Anthranil und Methylanthroxan (Methylanthranil) in 23-prozentiger Salzsäure, welche chemisch von mir dargetan wurde.

Tafel III zeigt, daß Methylanthroxan in 24.5-prozentiger wäßriger Salzsäure strukturidentisch ist mit der in der 39-prozentigen Säure enthaltenen Verbindung. Damit nahezu identisch ist die Kurve des Anthranils in 39-prozentiger Salzsäure (II). Dem entspricht die Tatsache, daß Methylanthroxan und Anthranil in 39-prozentiger Salzsäure und Nitrit die gleiche Reaktion erleiden (Addition von Chlor und Entstehung einer Diazoniumverbindung). Dagegen ist die Anthranilkurve in 24.5-prozentiger Salzsäure erheblich verschieden. Damit in Einklang ist das Versuchsergebnis, daß Anthranil mit Natriumnitrit und 23-prozentiger Salzsäure eine Nitrosohydroxylaminverbindung gibt, während Methylanthroxan in den beiden Säurekonzentrationen sich im wesentlichen gleich verhält.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die in Tafel I und VIII angezeigte Homologie von Anthranil und den Verbindungen der Anthroxanreihe durch eine Annäherungsformel auszudrücken ist, etwa der Art, wie sie im J. pr. [2] **80**, 328 angegeben ist. Während nun früher auf Grund von chemischen Fest-

und Shadwell[1]) nach neuer Methode aus der durch K. Amberger und mich[2]) leicht zugänglich gewordenen *o*-Nitro-mandelsäure dargestellt.

In kalter alkalischer Lösung wird diese von Permanganat ziemlich glatt in die Ketonsäure übergeführt, wobei nur wenig *o*-Nitrobenzoesäure nebenher entsteht. Die *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure wurde so leicht in einem Zustande der Reinheit erhalten, der nach der bisherigen Arbeitsweise sich nicht erreichen läßt, denn wir fanden für die Verbindung den Schmp. 156—157°, statt des bisher als höchster beobachteten von 123°.

Ergänzend zu den von E. Bamberger[3]) behufs Gewinnung von Anthroxansäure angestellten Reduktionsversuchen sei bemerkt, daß die Bildung derselben besonders glatt bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak verläuft.

o-Nitrophenyl-glyoxylsäure.
(Mit Friedrich Frantz und Heinrich Jürgens.)

50 g *o*-Nitromandelsäure wurden in 1 l Wasser und Alkali gelöst und zu der gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 27 g Kaliumpermanganat in der zwanzigfachen Menge Wasser innerhalb einer halben Stunde zufließen gelassen. Am anderen Tage wurde filtriert, der

---

stellungen angenommen wurde, daß Anthranil sich leichter durch Salzsäure beeinflussen lasse, als das Methylanthroxan, haben die vorstehenden optischen Versuche das Gegenteil erwiesen.

Da nun aber von zwei Homologen die Wasserstoffverbindung beweglicher sein sollte als die Methylverbindung, so dürfte die gerade umgekehrte Feststellung im vorliegenden Falle ein Hinweis darauf sein, daß das Anthranil der Hauptsache nach in einem begünstigteren Zustande vorhanden ist als das Methylanthroxan. Bei Stoffen mit einer Carbazoxygruppe ist aber der Säureamidtyp der bevorzugtere, wie der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei solchen Stoffen beweist. Vergl. auch die verschiedenen Fälle der Umlagerung von Anthroxanderivaten in solche mit der Gruppierung $<^{.CO}_{.NH}$, B. **42**, 4560 [1909] und Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. **1910**, 56. Die sonst nicht realisierbare Reversibilität der Reaktion kann bei Stoffen der hier diskutierten Art nicht überraschen.

Es scheint also nicht unberechtigt zu sein, bei dem Anthranil mit einer Art Tautomerie zu rechnen, für welche die sonst bekannten Tautomeriefälle kein völliges Analogon bieten.

[1]) B. **12**, 350, 1945 [1879]; vergl. Fehrlin, B. **23**, 1577 [1890].

[2]) B. **37**, 949 [1904]. Von der Firma Kalle & Co. wurde mir ein größeres Quantum freundlichst zur Verfügung gestellt.

[3]) B. **43**, 126 [1910].

Braunstein mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ca. 400 ccm eingedampft und stark angesäuert. Die beim längeren Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert (Ausbeute 40—41 g) und nach dem Trocknen zur Entfernung von *o*-Nitrobenzoesäure zweimal mit je 200 g Benzol ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand (30 g) wurde in 90 ccm Wasser in der Wärme gelöst, worauf beim Erkalten die Ketonsäure sich in farblosen, schief abgeschnittenen Säulen (27 g) abschied. Durch nochmalige Krystallisation wird sie ganz rein erhalten und schmilzt dann bei 156—157° unter Zersetzung. Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, Toluol, Ligroin und Äther.

0.1562 g Sbst.: 0.2840 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — 0.112 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 761 mm).

$C_8H_5O_5N$. Ber. C 49.23, H 2.56, N 7.18.
Gef. » 49.59, » 2.79, » 6.92.

Die Identität mit der von Claisen und Shadwell dargestellten Verbindung ergab sich aus der Überführung in *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure-phenylhydrazon und in Isatin.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte wurden aus 1 g nur 0.2—0.3 g Anthroxansäure erhalten. (Im Filtrate wurden durch Phenylhydrazin geringe Mengen unveränderter Nitrosäure, sowie anscheinend Spuren von *N*-Oxy-isatin nachgewiesen.)

Dagegen gab folgendes Verfahren befriedigende Resultate. 1 g *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure wurden in 5 g Wasser und 2½ g 15-proz. Ammoniak gelöst, dann 0.5 g Chlorammonium und allmählich 1 g Zinkstaub eingetragen, wobei zunächst mit Wasser gekühlt wurde, während später die Temperatur auf Handwärme stieg. Es scheidet sich ein schwer lösliches Zinksalz ab, welches abfiltriert wurde. Aus dem Filtrate wurde mit Salzsäure Anthroxansäure ausgefällt; das Zinksalz wurde mit Soda umgesetzt und daraus ebenfalls Anthroxansäure erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 0.6 g = 72 % der Theorie.

o-Nitrophenyl-glyoxylsäure-äthylester.

Er entsteht durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure, wurde mit Wasser ausgefällt, mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Sodalösung behandelt, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde aus Benzol mit Ligroin krystallisiert erhalten. Schmp. 43—44.5°. Leicht löslich, krystallisiert auch aus Ligroin allein. Ausbeute 3.4 g aus 5 g Säure.

0.1312 g Sbst.: 0.2574 g CO_2, 0.0506 g H_2O. — 0.1282 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{10}H_9O_5N$. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 53.51, » 4.28, » 6.35.

Anthroxansäure-äthylester.

0.6 g Zinnchlorür wurden in 1.2 g konzentrierter Salzsäure gelöst und abgekühlt. Es wurden nun langsam 0.2 g *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäureester eingetragen und bei Zimmertemperatur verrührt, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Der Ester verwandelte sich zunächst in ein gelbrotes Öl, welches nach einiger Zeit farblos krystallisierte. Die filtrierte und mit Salzsäure gewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen aus Ligroin krystallisiert und so in langen, büscheligen Nadeln vom Schmp. 64—65° erhalten. Leicht löslich in organischen Solvenzien.

0.1104 g Sbst.: 0.2534 g CO_2, 0.0483 g H_2O. — 0.1056 g Sbst.: 6.55 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{10}H_9O_3N$. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 62.60, » 4.86, » 7.00.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der Ester glatt zur Anthroxansäure verseift.

Anthroxansäure-methylester.

Aus der Säure ließ sich der Ester am leichtesten über das Silbersalz gewinnen.

1 g Anthroxansäure wurde in wenig Natronlauge gelöst und mit starker Lauge das Salz zum Krystallisieren gebracht. Dasselbe wurde abgesogen, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Silbersalz wurde in letzterem Lösungsmittel suspendiert und mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden stehen gelassen. Es wurde filtriert und verdunstet, worauf der Rückstand krystallisierte und aus Ligroin in farblosen Büscheln vom Schmp. 70° erhalten wurde.

0.0849 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.91

314. Johannes Scheiber: Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natrium-acetessigester.

[Mittlg. a. d. Inst. von E. Beckmann, Lab. f. ang. Chem. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

Vor einiger Zeit[1]) wurde gezeigt, daß Succinyl-, Glutaryl- und Adipinylchlorid mit Natrium-Malonester unter Bildung von Produkten der allgemeinen Formel $[CH_2]_n[CO.CH(COOC_2H_5)_2]_2$ reagieren. Mit Succinylchlorid resultierte außerdem eine Verbindung, welche als 2.5-Cyclopentan-dion-1.1-dicarbonsäureäthylester erkannt wurde.

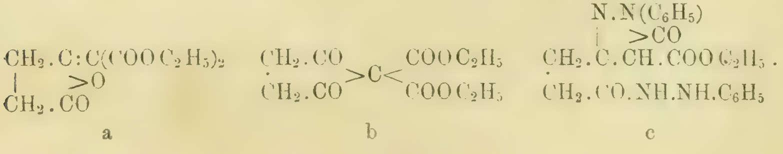
Gegenüber Natrium-Acetessigester verhalten sich die genannten Chloride[2]) ähnlich. So entstehen zunächst Produkte der Formel $[CH_2]_n[CO.CH(CO.CH_3).COOC_2H_5]_2$, während Succinylchlorid noch eine Verbindung liefert, welche durch Wechselwirkung von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Natrium-Acetessigester gebildet ist. Ihre Konstitution ist verschieden von der des entsprechenden Malonesterderivates. Denn während letzterem cyclische Struktur (I) zuzuschreiben ist[3]), liegt in

---

[1]) B. **42**, 1318 [1909].

[2]) Über das Verhalten von Succinylchlorid gegenüber Natrium-Acetessigester liegt eine Notiz von E. Fischer und H. Koch vor, B. **16**, 652 [1883], derzufolge ein öliges Produkt entsteht, das beim Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure Bersteinsäure liefert.

[3]) Nach Abschluß unserer Versuche, B. **42**, 1321 [1909], fanden wir, daß F. Reubold (Diss. Leipzig, 1897) im Laboratorium von J. Wislicenus das Verhalten von Succinylchlorid gegenüber Natrium-Malonester untersucht hat. Hierbei isolierte er den bei 68° schmelzenden Succinylmalonester, konnte aber einen Dimalonester nicht nachweisen. Reubold neigte dazu, dem Ester unsymmetrische Struktur zu erteilen (a); damit steht aber nicht im Einklang, daß die Verbindung mit Phenylhydrazin sehr leicht reagiert. Das entstehende, schon beschriebene Reaktionsprodukt ist übrigens nicht das Monopyrazolon eines Dihydrazons, sondern ein Phenylhydrazidpyrazolon (c), da es neben Alkalilöslichkeit und Eisenchloridreaktion auch die Bülowsche Phenylhydrazidprobe positiv zeigt. Die Entstehung eines solchen Stoffes ist erst recht Beweis für die symmetrische Struktur des Esters (b). Für letztere spricht auch die von Reubold aufgefundene Farbreaktion mit Eisenchlorid, welche wir anfänglich übersehen haben, da sie erst beim längeren Stehen eintritt; man kann sie sofort erzielen, wenn man den Ester vor dem Lösen in Alkohol kurze Zeit auf Schmelztemperatur erhitzt, was er ohne Zersetzung verträgt. Im übrigen vergl. man Diss. P. Lungwitz (Leipzig, 1910).



a b c

der Acetessigester-Verbindung eine Substanz mit offener Kette vor (II). Ursprünglich mag wohl ein cyclischer Succinyl-acetessigester III oder ein Produkt IV[1]) entstanden sein. Aus beiden würde durch Wassereinlagerung II gebildet werden können, wozu während des Aufarbeitens der Reaktionsmischungen Gelegenheit gegeben ist:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2.CO.CH(CO.CH_3).COOC_2H_5 \\ CH_2.COOH \end{array}$$

$$\text{III.}\ \begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CO.CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} \qquad \text{IV.}\ \begin{array}{l} CH_2.CO \qquad C.COOC_2H_5 \\ CH_2.CO.O.C.CH_3 \end{array}$$

Nicht uninteressant ist, daß der Succinyl-acetessigester II nicht die geringste Neigung zum Übergang in III oder IV zeigt. Auch Anhydrisierung zu einem γ-Lacton konnte nicht beobachtet werden. Die ziemliche Beständigkeit des Komplexes I gegenüber der Nichtentstehung von III ist ein Beispiel für den lockernden Einfluß, den Ersatz von weniger negativem Carbäthoxyl durch das negativere Acetyl ausübt[2]). Dies kann noch bei den Acylen-diacetessigestern[3]) konstatiert werden, welche durchweg geringere Beständigkeit zeigen als die entsprechenden Acylen-dimalonsäureester, was ihrer beabsichtigten Verwendung zu Synthesen einigermaßen hinderlich ist.

Die Reaktion zwischen den eingangs genannten Dichloriden und Natrium-Acetessigester vollzieht sich sehr leicht[4]), weshalb Anwendung reichlicher Mengen Äther als Verdünnungsmittel geboten ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen geschah durch Wasserzusatz bis zur Lösung der Natriumverbindungen, vorsichtiges Ansäuern und Abtrennen der ätherischen Schicht nach gründlichem Durchschütteln. Die saure, wäßrige Lösung wurde zweckmäßig noch einige Male mit Äther extrahiert. Die gesammelten Ätherauszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Destillation unterworfen, anfangs bei gewöhnlichem Druck, zum Schluß im Vakuum. Zur Entfernung des

---

[1]) Diese Formel setzt den Succinylacetessigester in Parallele mit dem Diacetylacetessigester, der nach L. Claisen und E. Haase, B. 33, 1244 [1900], ein O-C-Derivat ist: $CH_3.C(O.CO.CH_3):C(CO.CH_3).COOC_2H_5$.

[2]) Daß ein solcher Einfluß statthat, ergibt sich auch aus der Tatsache, daß Kondensation von Succinylchlorid und Natrium-Benzoylaceton nicht gelingt. Über die Beeinflussung der Stabilität eines Stoffes durch Häufung negativer Gruppen an einem Komplex vergl. u. a. W. Wislicenus, A. **246**, 350 [1888], Conrad und Guthzeit, A. **214**, 31 [1882], Ehrlich, B. **7**, 892 [1874], Schott, B. **29**, 1985 [1896].

[3]) Acylen $= (CH_2)n<\begin{array}{l}CO. \\ CO.\end{array}$

[4]) Zur Verwendung kamen meist 1 Mol. Säurechlorid und 2 Mol. Natrium-Acetessigester.

überschüssigen Acetessigesters empfahl es sich, die erhaltenen dickflüssigen Öle bei 3—5 mm zu erhitzen, wobei das Reaktionsprodukt allein zurückblieb. Das bei Anwendung von Succinylchlorid schließlich erhaltene Öl setzte beim Stehen Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit abgesaugt wurden. Sie erwiesen sich als Succinyl-acetessigester II, der mit etwas Bernsteinsäure verunreinigt war. Bei den mit Glutaryl- und Adipinylchlorid resultierenden Ölen war analoges Verhalten nicht zu beobachten. Die sich bei diesen nach mehreren Wochen und Monaten in geringer Menge abscheidenden Krystalle bestanden aus Glutar- bezw. Adipinsäure.

Succinyl-acetessigester-hydrat (β-Carboxypropionyl-acetessigester, Formel II auf S. 2423).

Das in der angegebenen Weise erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals mit kaltem Äther extrahiert, wobei die beigemengte Bernsteinsäure zurückblieb. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung schied sich dann der Ester in reinerer Form ab. Um ihn völlig von Bernsteinsäure zu befreien, mußten wir das Verfahren mehrmals wiederholen, was die Ausbeuten sehr beeinträchtigte. In reinem Zustand zeigt die in Prismen krystallisierende Substanz den Schmp. 82°. Sie ist unzersetzt löslich in Natronlauge und auch in Soda und zeigt mit alkoholischem $FeCl_3$ sofortige Rotfärbung. Löslich in den meisten organischen Solvenzien, ebenso in Wasser. Beim Aufbewahren findet allmählicher Zerfall statt. Unter den Zersetzungsprodukten sind Bernsteinsäure, Acetessigester und Essigsäure nachweisbar.

0.2092 g Sbst.: 0.4000 g CO_2, 0.1062 g H_2O. — 0.3083 g Sbst.: 0.5930 g CO_2, 0.1756 g H_2O. — Mol.-Gew.-Best.: Eisessig 21.10 g, K = 39; 0.2052 g Sbst.: Δ = 0.163°; 0.4014 g Sbst.: Δ = 0.331°.

$C_{10}H_{14}O_6$. Ber. C 52,17, H 6.09.
Gef. » 52.15, 52.46, » 5.68, 6.36.
Ber. M 230. Gef. M 233, 224.

Gegenüber Ketonreagenzien zeigt die neue Verbindung das erwartete Verhalten. Wegen Häufung der reaktionsfähigen Gruppen sind dabei die primären Reaktionsprodukte meist nicht faßbar. Außerdem werden zum Teil verschiedene Verbindungen erhalten, je nach den Versuchsbedingungen.

Verhalten gegen Phenylhydrazin: Hierbei waren 4 Produkte nachweisbar:

a) Phenylhydrazinsalz des β-Carboxypropionyl-acetessigester-*bis*-phenylhydrazons, Schmp. 138°, entstand beim Zusammengeben der Komponenten (1 Mol. Ester, 3 Mol. Phenylhydrazin) in Äther. Weiße, zersetzliche Krystalle, schwer löslich in Äther und

Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton unter teilweiser Zersetzung. Spaltet mit Natronlauge Phenylhydrazin schon in der Kälte ab.

0.1526 g Sbst.: 0.3642 g CO_2, 0.0819 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3498 g CO_2, 0.0884 g H_2O. — 0.1674 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1562 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{28}H_{34}N_6O_4$.	Ber.	C 64.86,	H 6.56,	N 16.21.
	Gef.	» 65.09, 63.60,	» 5.99, 6.59,	» 15.93, 16.65.

b) Pyrazolderivat, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, Schmp. 143°, für welches zwei leicht zu bildende Formeln in Betracht kommen. Bildet sich aus den Komponenten (1 Mol. Ester, 3 Mol. Phenylhydrazin) beim Stehen in Eisessig. Löslich in Soda, enthält also die Carboxylgruppe. Ist kein Phenylhydrazid, nicht enolisierbar und beständig gegen Fehlingsche Lösung. Liefert die Pyrazolin-Reaktion von Knorr. Weiße Krystalle, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1551 g Sbst.: 0.3624 g CO_2, 0.0887 g H_2O. — 0.1598 g Sbst.: 0.3717 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.1657 g Sbst.: 13.7 ccm N (13.5°, 754 mm). — 0.1544 g Sbst.: 13.1 ccm N (13.5°, 747 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_4$.	Ber.	C 63.57,	H 5.96,	N 9.27.
	Gef.	» 63.73, 63.44,	» 6.39, 6.13,	» 9.62, 9.77.

c) Eine Base, $C_{14}H_{14}N_2O_2$ oder $C_{28}H_{28}N_4O_4$, Schmp. 157°. Wird beim Stehen von 1 Mol. Ester und 2 Mol. Phenylhydrazin in Eisessig erhalten. Weiße Krystalle aus Eisessig oder Benzol und Petroläther. Indifferent gegen Fehlingsche Lösung, unlöslich in Natronlauge, nicht enolisierbar. Gibt die Bülowsche Reaktion nicht, wohl aber die von Knorr. Beim Versetzen der Lösung in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorid fällt ein gelbes Doppelsalz aus. Anscheinend ein *o*-Diazinderivat.

0.1570 g Sbst.: 0.3992 g CO_2, 0.0886 g H_2O. — 0.1622 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.1517 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1400 g Sbst.: 14.1 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$.	Ber.	C 69.42,	H 5.78,	N 11.56.
	Gef.	» 69.34, 68.94,	» 6.31, 6.48,	» 11.51, 11.61.

Pt-Salz: 0.2116 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — 0.1230 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

$(C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.81. Gef. Pt 21.26, 21.46.

Die Molekulargröße in Benzol ergab sich zu 468, in Eisessig zu 538. Die angegebenen Formeln fordern 242 und 484.

d) Ein alkalilösliches Produkt vom Schmp. 214—215°, das neben der bei 157° schmelzenden Verbindung entsteht und von dieser durch Äther abtrennbar ist. Die Substanz ist wegen Substanzmangel nicht

näher untersucht. Sie dürfte das Dihydrazon der Estersäure darstellen.

Verhalten gegen Hydroxylamin: Liefert als einziges Reaktionsprodukt ein bei 81° schmelzendes Isoxazol, für das zwei Formeln in Frage kommen. Enthält die Carboxylgruppe und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

0.1748 g Sbst.: 0.3336 g CO_2, 0.0916 g H_2O. — 0.2618 g Sbst.: 0.4968 g CO_2, 0.1330 g H_2O. — 0.1414 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 760 mm). — 0.1500 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{10}H_{13}NO_5$. Ber. C 52.86, H 5.72, N 6.17.
Gef. » 52.05, 51.75, » 5.86, 5.69, » 6.18, 6.49.

Verhalten gegen Hydrazin: Hierbei entsteht entweder ein bei 188° schmelzendes Hydrazon oder ein bei 118° schmelzendes Produkt, das auch durch Umsetzung mit Semicarbazid erhalten wird.

a) Verbindung vom Schmp. 188°, weiß, reduziert Fehlingsche Lösung.

0.1500 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{10}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.61.

b) Verbindung vom Schmp. 118°. Besitzt saure Eigenschaften, ist indifferent gegen Fehlingsche Lösung. Enthält keine enolisierbaren Gruppen, stellt also anscheinend ein Pyrazol mit Carboxyl in der Seitenkette dar, für das zwei Formeln in Frage kommen. Die Verbindung krystallisiert mit 2 H_2O.

0.1200 g Sbst.: 0.2020 g CO_2, 0.0722 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 0.2021 g CO_2, 0.0721 g H_2O. — 0.0950 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1757 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 753 mm). — 0.1500 g Sbst.: 14.2 ccm N (14°, 738 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O_4 + 2\,H_2O$.
Ber. C 45.80, H 6.87, N 10.68.
Gef. » 45.9, 45.93, » 6.63, 6.62, » 10.53, 10.33, 10.75.

Succinyl-diacetessigester.

In dem von den Krystallen des eben beschriebenen Succinyl-acetessigesters abgesaugten Öl dürfte Succinyl-diacetessigester vorliegen. Eine Reindarstellung wurde auf verschiedene Weise angestrebt, mißlang aber wegen der geringen Beständigkeit der Substanz. Auch eine Charakterisierung durch Überführung in ein Dipyrazolon oder eine ähnliche Verbindung war nicht möglich. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung fand weitgehende Zersetzung statt; in Eisessiglösung schied sich zwar ein in langen Nadeln krystallisiertes Produkt ab; dieses war aber so zersetzlich, daß es nicht genügend gereinigt werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab es eine prachtvoll kornblumenblaue Färbung, die bald nach grün umschlug.

Besser gelang die Charakterisierung des

Glutaryl-diacetessigesters,
$CH_2[CH_2.CO.CH(CO.CH_3).CO.OC_2H_5]_2$.

Dieser entstand von vornherein im Zustande ziemlicher Reinheit. Außerdem war es möglich, ihn durch vorsichtiges Behandeln mit Natronlauge und Äther soweit von Verunreinigungen zu befreien, daß er nach dem Ansäuern und Abdunsten des zum Ausschütteln benutzten Äthers im Vakuum als direkt analysierbares dickes Öl hinterblieb:

0.2172 g Sbst.: 0.4525 g CO_2, 0.1378 g H_2O. — 0.1994 g Sbst.: 0.4168 g CO_2, 0.1198 g H_2O. — Mol.-Gew.-Best.: Benzol = 17.50 g, K = 51; 0.1366 g Sbst.: $\Delta = 0.129^0$. — 0.1440 g Sbst.: $\Delta = 0.124^0$. — 0.2216 g Sbst.: $\Delta = 0.198^0$.

$C_{17}H_{24}O_8$. Ber. C 57.30, H 6.74.
Gef. » 56.82, 57.00, » 7.10, 6.72.
Ber. M 356. Gef. M 309, 338. 328.

Der Ester hat saure Eigenschaften und löst sich selbst in Soda. Mit Eisenchlorid gibt er sofortige intensive Reaktion. Beim Stehen verändert sich ein reines, trocknes Produkt kaum. Sehr empfindlich ist der Ester aber gegen Wasser, das ihn schon beim längeren Stehen oder beim gelinden Erwärmen zersetzt, ferner gegen Ammoniak und auch Phenylhydrazin. Mit letzterem entstand selbst bei Anwendung reichlicher Mengen Verdünnungsmittel und Innehaltung niederer Temperaturen vorwiegend

Glutarsäure-*bis*-phenylhydrazid, $CH_2[CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5]_2$, das bei 215° schmolz und — da es noch nicht bekannt war — zwecks Vergleichs auch durch Erhitzen von 1 Teil Glutarsäure und 2 Teilen Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure dargestellt wurde[1]). Hierbei resultierte es in weißen, glänzenden Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig) vom Schmp. 217—218°.

0.1606 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.0894 g H_2O. — 0.1623 g Sbst.: 25.6 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 65.38, H 6.41, N 17.95.
Gef. » 65.38, » 6.23, » 18.14.

Neben dem Glutaryl-*bis*-phenylhydrazid lieferte der Glutaryl-diacetessigester noch eine geringe Menge einer bei 113—115° schmelzenden Substanz, welche in Natronlauge nicht löslich war, wohl aber in konzentrierter Salzsäure. Außerdem gab sie die Reaktion von Knorr.

---

[1]) In Anlehnung an die Angaben von E. Fischer und Passmore, B. **22**, 2734 [1889].

Trotz wiederholter Bemühungen gelang ihre Darstellung in genügender Menge nicht.

Erwähnt sei, daß beim Arbeiten in Eisessiglösung ziemliche Mengen Acetyl-phenylhydrazin (Schmp. 128°) entstehen. Ihre Bildung scheint nicht auf Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen zu sein, sondern deutet auf Abspaltung von Acetyl aus dem Glutaryldérivat.

Adipinyl-diacetessigester[1), $[-CH_2.CH_2.CO.CH(CO.CH_3).CO.OC_2H_5]_2$.

Auch der Adipinyl-diacetessigester ließ sich soweit reinigen, daß seine Analyse möglich war:

0.1827 g Sbst.: 0.3882 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.2088 g Sbst.: 0.4450 g CO_2, 0.1308 g H_2O. — Mol.-Gew.-Best.: Benzol = 17.50, K = 51; 0.2096 g Sbst.: $\Delta = 0.177^0$. — 0.5630 g Sbst.: $\Delta = 0.465^0$.

$C_{18}H_{26}O_8$. Ber. C 58.32, H 7.08.
Gef. » 57.94, 58.14, » 7.12, 7.00.
Ber. M 370. Gef. M 346, 353.

In Eisessig ergab sich ein Mol.-Gew. M = 347; bei der Kontrolle nach 16 Stunden wurde M = 217 gefunden. Es zeigt dies deutlich eine allmähliche Spaltung des Adipinyl-diacetessigesters durch das Lösungsmittel.

In seinen Eigenschaften gleicht der vorliegende Ester dem Glutarylprodukt durchaus. Insbesondere zeigt er dessen Empfindlichkeit gegen Wasser, Ammoniak und Phenylhydrazin. Mit letzterem lieferte er, schon unter mildesten Bedingungen, reichliche Mengen des noch unbekannten

Adipinsäure-*bis*-phenylhydrazids, $[-CH_2.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5]_2$,

welches in analoger Weise wie das entsprechende Glutaryldérivat auch aus Adipinsäure und Phenylhydrazin dargestellt werden konnte. Es schmilzt bei 206—207° und wird in Form perlmutterartig glänzender Blättchen erhalten, wenn man es aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert.

0.1656 g Sbst.: 24.1 ccm N (10.8°, 754 mm). — 0.1312 g Sbst.: 19.3 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{18}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 17.18. Gef. N 17.14, 17.29.

---

[1]) Dieser Ester ist auf analogem Wege auch von Hrn. Prof. Borsche in Göttingen dargestellt worden (Privatmitteilung).

In geringer und zu weiterer Untersuchung unzureichender Menge wurde neben dem Adipinyl-*bis*-phenylhydrazid noch eine bei etwa 250° schmelzende Verbindung beobachtet, welche mit alkoholischem Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung gab und kein Phenylhydrazid darstellt.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche ist Hr. P. Lungwitz beteiligt gewesen.

---

315. W. Swientoslawski: Thermochemische Untersuchungen IV: Diazo- und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

In der ersten thermochemischen Untersuchung[1]) habe ich die Wärmetönung der Diazotierung, der Kupplung und der Bildung normaler Diazosalze (*syn*-Diazosalze) gemessen. In allen diesen Prozessen wurde Anilin bezw. α-Naphthylamin als Ausgangsmaterial verwendet, mit bestimmten Mengen Salzsäure und Natriumnitrit im Calorimeter diazotiert und die so erhaltene Diazolösung zu weiteren Messungen benutzt. Dies Verfahren war aber zu kompliziert, um die Details der auf einander folgenden Umwandlungen in verschiedenen Richtungen untersuchen zu lassen. Um dies Ziel zu erreichen, war es nötig, nicht die Aminsalze, sondern die festen, chemisch reinen Diazoniumsalze in die calorimetrischen Lösungen einzuführen und die Wärmetönungen verschiedener Umwandlungen derselben zu messen. Hierbei traten viele Schwierigkeiten auf, die vermieden werden mußten, um die Resultate solcher Messungen nicht zu stören. In erster Linie mußten feste Diazoniumsalze in großem Maßstabe recht rein dargestellt werden. Darum mußten einige Verbesserungen der Darstellungsmethoden für letztere eingeführt und in einigen Fällen auch eine neue Herstellungsweise der Diazoniumsalze (mittels Nitrosylchlorid) angewendet werden. Nicht weniger wichtig sind viele weitere Details der Arbeit, welche bei der Ausführung der calorimetrischen Versuche beobachtet werden mußten[2]). Aus der Zahl der letzteren

---

[1]) B. **43**, 1479—1495, 1767—1773.

[2]) Ich muß hier von Details der Messungen absehen, da ich nicht imstande bin, sie alle zu beschreiben.

ist das wichtigste Einhaltung niederer Temperatur der Arbeitszimmer (0.2—3.0°) und der Calorimeterlösung.

Alle unten angeführten Versuche sind im Winter teils in einem kalt gehaltenen Zimmer, teils in einem isolierten hölzernen Gebäude durchgeführt worden. Dieser Umstand ermöglichte uns nicht nur die früher zu hoch bestimmte Neutralisationswärme des Phenyldiazoniumhydrats zu korrigieren, sondern sie auch an anderen Diazoniumbasen zu messen.

Diazonium-basen.

Unten führe ich eine Tabelle an, welche die Zusammenstellung einer Reihe von Messungen der Neutralisationswärme des Phenyl-diazoniumhydroxyds enthält. Die Lösung des letzteren wurde auf dreierlei Weise hergestellt: 1. Aus Diazoniumchlorid und Silberoxyd nach Hantzsch, 2. aus Diazoniumsulfat und Bariumhydroxyd, 3. aus der Mischung äquivalenter Mengen von Natriumhydroxyd und Diazoniumchlorid.

Tabelle 1.

NN	Mol. HCl	K	⊿T	Q Mol.
260	0.007592	408.86	0.214	11.52
261	0.005061	393.31	0.154	11.97
262	0.007592	390.11	0.235	12.08
263	0.0080976	452.71	0.209	11.68
264	0.005061	321.71	0.186	11.83
265	0.007592	385.26	0.226	11.47
266	0.007592	427.74	0.192	11.61
267	0.007072	405.88	0.201	11.54
268	0.005898	582.38	0.117	11.55
269	0.003950	556.41	0.083	11.69
			Mittel	+ **11.68** K

d. h. $C_6H_5.\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}.OH_{(l)} + HCl_{(l)} = H_2O_{(fl)} + C_6H_5.\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}.Cl_{(l)} + \mathbf{11.68}\ K.$

Somit ist die Neutralisationswärme unabhängig von der Darstellungsmethode des Diazoniumhydroxyds = **11.68** K.

Die Messung der Neutralisationswärme des *o*-Tolyl-diazoniumhydroxyds ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da diese Diazoniumbase viel unbeständiger ist. Tabelle 2 enthält die Resultate der Messungen, welche mit großer Mühe durchgeführt worden sind; die Base wurde, wie die oben beschriebene, auf dreierlei Weise hergestellt.

Tabelle 2.

NN	Mol. HCl	K	ΔT	Q Mol.
270	0.007592	361.86	0 246	11.73
271	0.005061	418.76	0.148	12.24
272	0.008192	294.28	0 331	11.92
273	0.004361	280.04	0.192	12.33
			Mittel	+ **12.06** K

o-$CH_3.C_6H_4.N_2.OH_{(l)} + HCl_{(l)} = H_2O_{(fl)} + o$-$CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)}$ + **12.06** K.

Endlich wurde die Neutralisationswärme des p-Tolyl-diazoniumhydroxyds mit Salzsäure bestimmt.

Tabelle 3.

NN	Mol. HCl	K	ΔT	Q Mol.
274	0.0151813	383.24	0.510	12.88
275	0.0151813	352.24	0.558	12.95
276	0.005346	260.62	0.270	13.16
			Mittel	+ **13.00** K

p-$CH_3.C_6H_4.N_2.OH_{(l)} + HCl_{(l)} = H_2O_{(fl)} + p$-$CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)}$ + **13.00** K.

Bei allen diesen Messungen wurde ein Überschuß von 3 Mol. der Diazoniumbase auf 1 Mol. Salzsäure angewendet.

Obgleich die Konstanten der einzelnen Diazoniumbasen befriedigend gut übereinstimmen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß die bestimmten Größen nur als Minimalwerte der wirklichen Neutralisationswärme anzusehen sind. Dies nehmen wir aus folgenden Gründen an.

Wenn die Neutralisationswärme des Phenyldiazoniumhydroxyds = 11.68 K ist, so muß die Reaktion zwischen Diazoniumchlorid und einem Molekül des Diazoniumhydroxyds mit einem Wärmeeffekt von 13.70—11.68 = 2.02 K verbunden sein. In der Tat aber führten uns die unmittelbaren Messungen dieser Reaktion zu folgenden Daten:

Tabelle 4.

NN	Mol. $C_6H_5N_2Cl$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
277	0 011145	0 011145	376.23	0 095	3.21
278	0 0099165	0.0099165	380.41	0.083	3.18
279	0.021620	0.021620	412.74	0.165	3.15
280	0 019480	0.01948	390.88	0.159	3.19
281	0.023164	0.011582	550 48	0 071	3.37
282	0.011582	0.011582	571.68	0.065	3.21
				Mittel	+ **3.21** K

Dasselbe wurde auch beim *p*-Tolyl-diazoniumchlorid gefunden:

Tabelle 5.

NN	Mol. $C_7H_7N_2Cl$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
283	0 006906	0.006906	224 59	0.067	2.18
284	0.022365	0 022365	272.18	0 187	2.28
					Mittel + **2.23** K

Der berechnete Wert ist aber 13.70—13.00 = 0.70 K.

Da das reine *o*-Tolyl-diazoniumchlorid nicht leicht zugänglich ist, so konnte ich den entsprechenden Wärmeeffekt nicht unmittelbar bestimmen; deshalb mußte ich ihn aus der Zusammenstellung der Wärmetönungen berechnen, mit welchen die Reaktion der Diazoniumsulfate mit 2 Mol. Natriumhydroxyd verbunden ist.

Tabelle 6.

NN	Mol. $R.N_2SO_4$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
		Phenyl-diazoniumsulfat.			
285	0.010212	0.020424	269.86	0.716	18.92
286	0.009655	0.019310	267.18	0.686	18.98
287	0.015290	0.030580	287.18	1.033	19.40
					Mittel + **19.10** K
		p-Tolyl-diazoniumsulfat.			
288	0.010840	0.021680	251.33	0.789	18.29
289	0.010692	0.021384	250.56	0.780	18.28
					Mittel + **18.29** K
		o-Tolyl-diazoniumsulfat.			
290	0.008426	0.016828	262.79	0.652	20.33
291	0.011510	0.023020	272.89	0.847	20.08
292	0.006289	0 012580	254 90	0.510	20.67
293	0.008261	0.016522	262.02	0.632	20.05
					Mittel + **20.28** K

Da die betreffenden Differenzen 19.10—18.29 = 0.81 K und 3.21—2.23 = 0.98 K für die Phenyl- und *p*-Tolyl-diazoninmsulfate und Chloride vergleichbar sind, müssen auch die Differenzen **19.10—20.28** und **3.21**—x einander gleichen, d. h. x = **4.39** K ist der Wärmeeffekt Reaktion:

$$o\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(1)} + NaOH_{(1)} = NaCl_{(1)} + o\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.OH_{(1)}.$$

Der berechnete Wärmeeffekt ist 13.70—12.06 = **1.64** K. Wir finden also auch in diesem Falle eine Abweichung, welche in derselben Richtung, wie in den beiden anderen Fällen liegt.

Aus den oben angeführten Messungen geht unmittelbar hervor, daß die Reaktion nicht ganz genau dem Schema

$$R.N_2.Cl + NaOH = R.N_2.OH + NaCl$$

entspricht, wo $R.N_2$ den Diazonium-Atomkomplex bedeutet. Daraus ist zu schließen, daß die in dem ersten Moment auftretende Diazoniumbase teilweise einer weiteren Umwandlung unterworfen wird. Um dies noch einmal unmittelbar zu zeigen, habe ich den Wärmeeffekt folgender Prozesse gemessen. 0.015832 Mol. Phenyl-diazoniumchlorid wurden mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd vermischt und dann mit 0.003950 Mol. Salzsäure neutralisiert. Die gemessene Wärmetönung **46.18** K entsprach der molekularen Neutralisationswärme der Phenyldiazoniumbase = **11.69** K (N 269). Nach Ablauf dieser Reaktion wurde noch 0.011832 Mol. Salzsäure, die der übriggebliebenen Menge des Diazoniumhydrats entsprechende Menge (0.015832 — 0.003950 = 0.011832 Mol.), hineingebracht. Die erhaltene Wärmetönung:

NN	Mol. $C_6H_5N_2OH$	Mol. HCl	K	ΔT	ΔQ	Q Mol.
294	0.011832	0.011832	578,93	0.207	119.84	**10.08** K

bewies klar, daß der Prozeß nicht nur als Neutralisation der Base auftrat, sondern, daß noch irgend eine andere Umwandlung des Diazoniumhydrats, welche mit einem negativen Wärmeeffekt verbunden ist, vorliegen muß; d. h., daß unsere Lösung nicht nur die freie Diazoniumbase, sondern auch das Umwandlungsprodukt der letzteren enthält.

Normale Diazosalze.

Was die normalen Diazotate anlangt, so haben wir darüber schon einige Daten in der ersten Abhandlung angeführt. Seitdem aber wurde die Reaktion zwischen Diazoniumchloriden und 2, 3, 4 und einer sehr großen Zahl von Molekülen Natriumhydroxyd untersucht. Am interessantesten ist hier der Vergleich der Wärmeeffekte, welche bei der Reaktion zweier Moleküle Natriumhydroxyd, die auf zweierlei Weise, einmal gleichzeitig, das zweite Mal nach einander, auf das eine Molekül Diazoniumchlorid einwirken. Von vornherein waren hier zwei verschiedene Möglichkeiten zu erwarten: die Summe der Wärmetönungen bei der nach einander folgenden Wirkung zweier Moleküle Natriumhydroxyd kann gleich oder ungleich dem Wärmeeffekt der gleich-

zeitigen Wirkung derselben sein. Die Gleichheit der Wärmeeffekte würde zeigen, daß die Umwandlung des Diazoniumhydroxyds in die Diazogruppe mit einem positiven Wärmeeffekt verbunden ist, oder daß der beobachtete Nebenprozeß eine teilweise Isomerisation und eine danach folgende Salzbildung vom Typus $R.N_2.O.N:N.R$ vorstellt.

Die unten angeführten Messungen zeigen uns, daß die Wärmeeffekte der auf zweierlei Weise ausgeführten Prozesse einander gleichen.

Tabelle 7.

N N	Mol. $C_6H_5N_2OH$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
295	0.0111450	0.0111450	396.97	0.080	2.85
296	0.0099165	0.0099165	399.30	0.067	2.70
				Mittel	+ 2.78 K

N N	Mol. $C_6H_5N_2Cl$	Mol. NaOH	K	ΔT	Q Mol.
297	0.023602	0.047204	569.03	0.238	**5.74** K

d. h. $C_6H_5.N_2.Cl + 2NaOH = NaCl + H_2O + C_6H_5.N:N.ONa + 5.74$ K

$$\text{und}\left\{\begin{array}{ll} C_6H_5.N_2.Cl + NaOH = NaCl + C_6H_5.N_2.OH & +3.21\text{ K} \\ C_6H_5.N_2.OH + NaOH = C_6H_5.N_2.ONa + H_2O & +2.78\text{ K} \end{array}\right.$$

$$+5.99\text{ K}$$

Die beobachtete Umwandlung kann also aus der teilweisen Isomerisation des Diazoniums zur Diazogruppe oder aus Isomerisation und danachfolgender Salzbildung bestehen.

Nehmen wir an, daß der Nebenprozeß nur aus der Isomerisation des Diazoniums zur Diazogruppe besteht, so müßte der Wärmeeffekt 1.19 K der Umwandlung:

$$\frac{1}{n} R.\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\,OH \longrightarrow \frac{1}{n} R.N:N.OH + \mathbf{1.19}\text{ K},$$

entsprechen; da weiter die Konzentration der Hydroxylionen der Diazoniumbase nach Hantzsch wenigstens 30% ist, so müßte $^1/_n < ^2/_3$ und die molekulare Umwandlungswärme der Diazoniumbase in die Diazogruppe größer als 1.79 K (1.19 : $^2/_3$) sein, und die echte Salzbildung:

$$R.N:N.OH + NaOH = H_2O + R.N:N.ONa,$$

mit einem Wärmeeffekt von 5.99 — (2.02 + 1.79) = **2.18** K verbunden sein. Nehmen wir aber an, daß auch die Salzbildung $R.N_2.O.N:N.R$ als ein sekundärer Nebenprozeß auftritt, d. h., daß die letztere:

$$\frac{1}{n} R.N_2.OH + \frac{1}{n} R.N:N.OH = \frac{1}{n}\,.\,R.N_2.O.N:N.R$$

mit einem Wärmeeffekt Q verbunden ist, so wird:

$$^1/_n\ R.\underset{\cdots N}{N}.OH \rightarrow {}^1/_n\ R.N:N.OH + (\mathbf{1.19} - Q)\ K,$$

d. h. je größer Q wird, desto kleiner muß die Umwandlungswärme des Diazoniums in die Diazogruppe sein. Da aber aus den Daten der zweiten Abhandlung die echte Salzbildung nach dem Schema:

$$SO_3Na.C_6H_4.N:N.OH + NaOH = SO_3Na.C_6H_4.N:N.ONa$$

mit einem Wärmeeffekt von **5.46** K verläuft, so folgt daraus, als eine wahrscheinliche Voraussetzung, daß die Isomerisationswärme Q nur eine kleine Größe sein kann.

Aus den oben angeführten Daten, wie auch aus den Untersuchungen von Hantzsch folgt, daß die Diazogruppe eine sehr schwache Säure ist, und daß ihre Salze einer weitgehenden Hydrolyse unterworfen sein müssen. Um die letztere möglichst zu vermeiden, habe ich die Reaktionswärme der Einwirkung überschüssiger Mengen Natriumhydroxyds auf Diazoniumchlorid gemessen. Unten führe ich Tabelle 8 an, welche eine Reihe solcher Messungen enthält. Die drei ersten Versuche waren mit 6-proz., die drei letzten mit 22.9-proz. Natriumhydroxyd-Lösung durchgeführt. In beiden Fällen war ein Überschuß von etwa 70—100 Mol. Natrumhydroxyd auf 1 Mol. des Phenyldiazoniumchlorids benutzt worden.

Tabelle 8.

N N	Mol. $C_6H_5N_2Cl$	NaOH	K	ΔT	P	Q Mol.
297	0.010215	6 - proz.	376.23	0.156	+ 10.63	6.79
298	0.005861	6 »	365.52	0.087	+ 9.95	7.12
299	0.005861	6 »	379.02	0.081	+ 9.40	6.84
300	0.010111	22.9 »	293.16	0.737	— 149.10	6.62
301	0 018089	22.9 »	265.90	1.030	— 149.10	6.90
					Mittel	+ **6.85** K

d. h. $C_6H_5.N_2.Cl_{(l)} + \infty\ NaOH_{(l)} = NaCl_{(l)} + C_6H_5.N:N.ONa_{(l)}$
$+ H_2O_{(fl)} + \infty\ NaOH_{(l)} + \mathbf{6.85}\ K,$

die Reaktion

$$C_6H_5.\underset{\cdot\cdot N}{N}.OH_{(l)} + \infty\ NaOH_{(l)} = H_2O_{(fl)} + C_6H_5.N:N.ONa_{(l)} + \infty\ NaOH_{(l)}$$

ist also mit einem Wärmeeffekt von 6.85—2.02 = **4.83** K verbunden.

Im Falle des *p*-Tolyldiazoniums haben wir nicht nur die oben beschriebene Reaktionswärme, sondern auch den Wärmeeffekt der Einwirkung von 2 und 3 Molekülen Natriumhydroxyd auf 1 Mol. *p*-Tolyldiazoniumchlorid gemessen. Tabelle 9 enthält die betreffenden Daten.

Tabelle 9.

N N	Mol. $C_7H_7N_2Cl$	Mol. NaOH	K	ΔT	P	Q Mol.
302	0.005315	0.01063	231.54	0.091	—	3.96
303	0.015546	0.04663	252.06	0.250	—	4.05
304	0.006190	22.9 %	282.54	0.453	−93.78	5.14
305	0.011590	22.9 »	281.88	0 544	−93.78	5.53

Mittel + 5.34 K

d. h.

p-$C_7H_7.N_2.Cl_{(l)} + 2\,NaOH_{(l)} = NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)} + p$-$C_7H_7.N:N.ONa_{(l)}$ + **3.96** K,

p-$C_7H_7.N_2.Cl_{(l)} + 3\,NaOH_{(l)} = NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)} + NaOH_{(l)} + p$-$C_7H_7.N:N.ONa_{(l)}$ + **4.05** K,

p-$C_7H_7.N_2.Cl_{(l)} + \infty\,NaOH_{(l)} = NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)} + \infty\,NaOH_{(l)} + p$-$C_7H_7.N:N.ONa_{(l)}$ + **5.34** K.

Auch in diesem Falle ist eine sehr merkliche Hydrolyse des Diazosalzes zu bemerken. Führen wir die Korrektur für die Reaktionswärme des ersten Moleküls Natriumhydroxyd auf Diazoniumchlorid ein, dann erhalten wir:

p-$C_7H_7.N.OH$ + NaOH . . . . . . 3.26 K,
N ⋮ + 2 NaOH . . . . . 3.35 K,
+ ∞ NaOH . . . . . 4.64 K,

Zahlen, die mit den betreffenden Daten des Diazobenzols gut übereinstimmen.

Benzol-azo-β-naphthol.

Die von den oben angeführten Versuchen übrig gebliebenen reinsten Präparate von Diazoniumchlorid wurden mit β-Naphthol-Lösung zu der betreffenden Azoverbindung gekuppelt. Für den Wärmeeffekt dieser Reaktion erhielten wir recht gute Übereinstimmung mit den früher bestimmten Größen.

Tabelle 10.

N N	Mol. $C_6H_5N_2Cl$	K	ΔT	Q Mol.
306	0.01146	403.08	0.883	31.05
307	0.01465	494.05	0.904	30.49

Mittel + **30.77** K

d. h. $C_6H_5.N_2.Cl_{(l)} + C_{10}H_7.ONa_{(l)} = NaCl_{(l)} + C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.OH_{(fs)}$ + **30.77** K.

Zusammenfassung.

Die oben angeführten Messungen sind mit den betreffenden Diazoniumsalzen durchgeführt worden; sie bieten deshalb eine neue Kontrolle der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode: die jetzt bestimmten Daten stimmen mit den früheren gut überein; nur die Neutralisationswärme der Phenyldiazoniumbase ist auszuschließen, da der Wert der letzteren nicht zu 13.70 K, sondern zu **11.68** K festgestellt wurde. Die betreffenden Neutralisationskonstanten für *o*- und *p*-Tolyl-diazoniumhydroxyd wurden zu **12.06** K und **13.00** K bestimmt.

Es wurde ferner die Bildungswärme normaler Diazosalze bei fast vollständig fehlender Hydrolyse zu **6.85** K für Diazobenzol und **5.34** K für *p*-Diazotoluol bestimmt.

Moskau, Thermisches Laboratorium von Prof. Luginin.

316. W. Swientoslawski: Thermochemische Untersuchungen V. Diazo- und Azoverbindungen. Monoamine.

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Diese Abhandlung bildet eine Ergänzung der ersten Arbeit[1]), welche ich in der Reihe der Diazo- und Azoverbindungen veröffentlicht habe. Die Methode der Untersuchung wie auch die Rubriken in den Tabellen blieben ohne Veränderung.

I. *p-Toluidin.*

Diazotierung des *p*-Toluidins in salzsaurer wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

NN	Mol. p-$C_7H_7.NH_2$, HCl	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	QMol.
308	0.01047	0.016406	0.02273	0.862	354.12	56.62	248.63	23.75
309	0.01047	0.016406	0.02273	0.860	354.12	56.62	247.92	23.68

Mittel + **23.72** K

d. h. p-$CH_3.C_6H_4.NH_2, HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(fl)} + p$-$CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)}$ + **23 72** K.

[1]) B. **43**, 1479 [1910].

Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die Diazolösung führte zu den folgenden Daten:

Tabelle 2[1].

NN	Mol. p-$C_7H_7.NH_2, HCl$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	QMol.
310	0.008579	0.01231	0.02273	0.171	448.65	38.19	38.53	4.49
311	0.008579	0.01231	0.02273	0.170	448.65	38.19	38.08	4.44

Mittel = **4.47** K.

$$p\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)} + 4\,NaOH_{(l)} = p\text{-}CH_3.C_6H_4.N{:}N.ONa_{(l)} + NaCl_{(l)} + H_2O_{(fl)} + 2\,NaOH_{(l)} + \mathbf{4.47}\text{ K.}$$

Diese Größe stimmt mit der früher erhaltenen (4. Mitteilung, Tabelle 9) gut überein. Wir hatten den Wärmeeffekt der Einwirkung von drei Molekülen Natriumhydroxyd auf ein Molekül *p*-Tolyldiazoniumchlorid zu **4.05** K bestimmt.

Die Kupplung von *β*-Naphthollösung mit der Diazolösung des *p*-Tolyldiazoniumchlorids führte zu folgenden Daten:

Tabelle 3.

NN	Mol. $C_7H_7.NH_2, HCl$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	QMol.
312	0.01047	0.016406	0.02273	0.817	448.65	60.80	305.75	29.20
313	0.01047	0.016406	0.02273	0.813	448.65	60 80	303.95	29.03

Mittel + **29.12** K

d. h. $p\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.ONa_{(l)} = NaCl_{(l)} + p\text{-}CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_{10}H_6.OH_{(f.)} + \mathbf{29.12}\text{ K.}$

[1] Ich erinnere, daß die in den Tabellen angeführten Mengen des Amins, der Salzsäure und des Nitrits in dem ersten Prozeß — dem Diazotierungsprozeß — gebraucht sind, und daß P die Korrektur für die Reaktion zwischen Salzsäure und Natriumnitrit und ΔQx den korrigierten Wärmeeffekt der Diazotierung bedeuten.

o-Toluidin.

Diazotierung des *o*-Toluidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 4.

NN	Mol $C_7H_7.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	$\varDelta T$	K	P[1]	$\varDelta Qx$	QMol.
314	0 01582	0.05061	0.02115	0.924	403.75	+ 2.12	375.18	24.71
315	0.01873	0.05061	0.02651	0.839	540.57	+ 2.65	456.19	24.36
316	0.02003	0.05061	0.02681	1.212	404 23	+ 2.68	492.60	24.59
317	0.02068	0.05061	0.02716	1.235	408.16	+ 2.72	506.80	24.51

Mittel + **24.55** K

d. h. $o\text{-}CH_3.C_6H_4.NH_2, HCl_{(1)} + HO.NO_{(1)}$
$= 2H_2O_{(fl)} + o\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(1)} +$ **24.55** K.

Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die Diazolösung.

Tabelle 5.

NN	Mol. $C_7H_7.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	$\varDelta T$	K	P	$\varDelta Qx$	QMol.
318	0.019154	0.05061	0.02715	0.425	599.72	141.05	113.83	5.94
319	0.019350	0.05061	0.02779	0.493	499.70	134.04	112.32	5.80

Mittel + **5.87** K

$o\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(1)} + 4NaOH_{(1)} = NaCl_{(1)} + o\text{-}CH_3.C_6H_4.N{:}N.ONa_{(1)}$
$+ H_2O_{(fl)} + 2NaOH_{(1)} +$ **5.87** K.

Kupplung von *o*-Tolyldiazoniumchlorid mit *β*-Naphthollösung.

Tabelle 6.

NN	Mol. $C_7H_7.NH_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	$\varDelta T$	K	P	$\varDelta Qx$	QMol.
320	0.02040	0.05061	0.02818	1.301	547.79	104.79	607.87	29.79
321	0.02003	0.05061	0.02681	1.294	548 83	121.14	589.03	29.47
322	0 02068	0.05061	0.02716	1.335	549.03	104.37	628.58	30.39

Mittel + **29.88** K

d. h. $o\text{-}CH_3.C_6H_4.N_2.Cl_{(1)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.ONa_{(1)}$
$= NaCl_{(1)} + o\text{-}CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_{10}H_6.OH_{(fs)} +$ **29.88** K.

---

[1]) Bei diesen Versuchen wurde festes Natriumnitrit in das Calorimeter eingeführt.

β-Naphthylamin [1]).

Beim β-Naphthylamin konnte nur die Diazotierungswärme genau bestimmt werden.

Tabelle 7.

NN	Mol. $C_{10}H_7.NH_2, HCl$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	QMol.
323	0.008083	0.02537	0.01000	0.700	318.74	— 34.50	191.48	23.69
324	0.008350	0.05061	0.01451	0.424	468.98	+ 1.45	200 31	23.99
325	0.011320	0.05061	0.01462	0.662	403 34	+ 1.41	268.42	23.77
326	0.009511	0.02530	0.013104	0.566	421.65	+ 1.31	226.13	23.78
327	0.012240	0.05061	0.014020	0.727	464.64	— 48 37	289.42	23.65
328	0.007545	0.07591	0.013996	0.551	416.33	— 48.30	181.10	24.02

Mittel + **23.82** K

β-$C_{10}H_7.NH_2, HCl_{(l)} + HO.NO_{(l)} = 2H_2O_{(fl)} + \beta$-$C_{10}H_7.N_2.Cl_{(l)}$
+ **23.82** K.

Diamine vom Typus $NH_2.R.R.NH_2$.

Benzidin.

Diazotierung des salzsauren Benzidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 8.

NN	Mol. $(.C_6H_4.NH_2,HCl)_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	QMol.
329	0.005962	0.02530	0.01823	0.849	383.08	—63.89	262.34	44.00
330	0.005207	0.02530	0.01910	0.607	377.20	+ 1.91	230.87	44.34
331	0.011820	0.05061	0.02869	1.428	436.88	—98.98	524.88	44.41
332	0.009984	0.05061	0.02678	1.051	420.37	+ 2.68	444.49	44.52

Mittel + **44.32** K

$HCl, NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2, HCl_{(l)} + 2HO.NO_{(l)}$
$= 4H_2O_{(fl)} + Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.Cl_{(l)}$ + **44.32** K.

[1]) Alle oben angeführten Versuche sind unter Mitarbeit des Hrn. stud. S. Wierzyński durchgeführt worden.

Bildungswärme des normalen Diazosalzes.

Tabelle 9.

NN	Mol. $(.C_6H_4.NH_2,HCl)_2$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	Q Mol.
333	0.004814	0.016405	0.01000	0.240	631.02	— 91.49	59.96	12.46
334	0.004814	0.016405	0.01500	0 211	630.85	— 74.31	58.80	12.21
335	0.011820	0.050610	0.02869	0.911	528.10	—328.38 [1]	156.72	13.26
336	0.0099835	0.050610	0.02678	1.057	478.42	—378.67 [1]	127.02	12.72

Mittel + **12.66** K

$Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.Cl(l) + 8NaOH(l) = 2NaCl(l) + 2H_2O(fl)$
$+ 4NaOH(l) + NaO.N:N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.ONa(l) +$ **12.66** K.

Kupplung mit zwei Molekülen β-Naphthol:

Tabelle 10.

NN	Mol. $(.C_6H_4.NH_2,HCl)_4$	Mol. H Cl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	Q Mol.
337	0.004920	0.02057	0.01000	0.898	490.14	145.58	294.57	59.87
338	0.004756	0.02057	0.01000	0.904	478.38	148.96	283.50	59.60
339	0.004464	0.02057	0.01000	0.867	487.94	154.91	268.14	60.07

Mittel + **59.83** K

$Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.Cl(l) + 2\beta\text{-}C_{10}H_7.ONa(l) = 2NaCl$
$+ C_{10}H_6(OH).N:N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH(fs) +$ **59.83** K.

Zur Feststellung der nötigen Korrekturen wurde noch die Einwirkung von überschüssigem Natriumhydroxyd auf salzsaures Benzidin thermisch untersucht.

Tabelle 11.

NN	Mol. $(C_6H_4.NH_2, HCl)_2$	ΔT	K	ΔQ	Q Mol.
340	0.004464	0.265	356.29	94.42	21.15
341	0.004464	0.266	356.29	94.77	21.23

Mittel + **21.19** K

$HCl,NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2,HCl(l) + 2NaOH(l) = 2NaCl(l)$
$+ 2H_2O(fl) + NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2(fs) +$ **21.19** K.

[1] In diesem Falle ist die Korrektur aus zwei Größen zusammengesetzt: aus der Neutralisationswärme der Salzsäure und der übrig bleibenden salpetrigen Säure und aus der Verdünnungswärme des Natriumhydroxyds. Die letztere wurde unmittelbar bestimmt und als positive Größe zu ΔQ addiert.

Dianisidin.

Diazotierung des Dianisidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 12.

NN	Mol. salzs. Amins	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	Q Mol.
342	0.002308	0.012305	0.01000	0.291	485.65	34.50	106.82	46.29
343	0.005206	0.020507	0.01500	0.597	491.81	51.75	241.86	46.46
344	0.008900	0.020507	0.02000	0.978	492.20	69.00	412.37	46.33
345	0.008900	0.020507	0.02000	0.975	492.20	69.00	410.89	46.06
346	0.004858	0.020507	0.01000	0.525	493.74	34.50	224.71	46.26
347	0.004858	0.020507	0.01000	0.531	493.74	34.50	227.68	46.87
348	0.005309	0.020507	0.01500	0.754	393.57	34.50	245.00	46.14

Mittel + **46.35** K

$HCl,NH_2.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).NH_2,HCl_{(l)} + 2HO.NO_{(l)}$
$= 4H_2O_{(fl)} + Cl.N_2.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).N_2.Cl_{(l)} +$ **46.35** K.

Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die erhaltene Diazolösung.

Tabelle 13.

NN	Mol. salzs. Amins	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	Q Mol.
349	0.002308	0.012305	0.01000	0.221	533.85	85.81	32.17	13.94
350	0.008900	0.020507	0.02000	0.267	589.48	29.50	127.89	14.37
351	0.008900	0.020507	0.02000	0.260	589.48	29.50	123.77	13.91

Mittel + **14.07** K

$Cl.N_2.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).N_2.Cl_{(l)} + 8NaOH_{(l)} = 2NaCl_{(l)} + 2H_2O_{(fl)}$
$+ 4NaOH_{(l)} + NaO.N:N.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).N:N.ONa_{(l)} +$ **14.07** K.

Kupplung der Diazolösung mit 2 Molekülen β-Naphthol.

Tabelle 14.

NN	Mol. salzs. Amins	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	P	ΔQx	Q Mol.
352	0.004858	0.02057	0.01000	0.750	588.38	146.79	294.50	60.62
353	0.004858	0.02057	0.01000	0.749	588.38	146.79	293.91	60.50

Mittel + **60.56** K

$Cl.N_2.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).N_2.Cl_{(l)} + 2\beta\text{-}C_{10}H_7.ONa_{(l)} + 2NaCl_{(l)}$
$+ C_{10}H_6(OH).N:N.(OCH_3)C_6H_3.C_6H_3(OCH_3).N:N.C_{10}H_6.OH_{(fs)} +$ **60.56** K.

Zusammenstellung der Resultate.

Da die angeführte Arbeit nur ein vereinzelnd stehendes Glied in der Reihe unserer thermochemischen Untersuchungen der Diazo- und Azoverbindungen bildet, so kann sie nicht zu weit führenden Folgerungen dienen. Wir geben unten nur eine Zusammenstellung der Resultate, welche wir bei Aminen vom Typus $R.NH_2$ und $NH_2.R.R.NH_2$ erhielten. Der Einfachheit wegen werden unten die Namen der entsprechenden Amine, nicht aber die der Diazonium- und Azoverbindungen angeführt.

Diazotierungswärme der untersuchten Amine.

Name des Amins	Mol.-Diazotierungswärme	Diazotierungswärme der NH_2-Gruppe
Anilin	22.80 K	22.80 K
p-Toluidin . . .	23.82 »	23.82 »
o-Toluidin . . .	24.55 »	24.55 »
Benz din	44.32 »	22.16 »
Dianisidin . . .	46.35 »	23.18 »
β-Napthylamin . .	23.72 »	23.72 »
α-Naphthylamin . .	24.81 »	24.81 »

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die Diazotierungswärme eine veränderliche Größe ist, und daß sie von der Konstitution des Amins abhängt. Sie ist, wie in der ersten Abhandlung nachgewiesen wurde, aus drei Größen zusammengesetzt: der Neutralisationswärme des Diazoniums, der echten Diazotierungswärme und der Salzbildungswärme des Amins. Was die erste und die letzte Größe anlangt, so ist es klar, daß je größer die erste und je kleiner die letztere ist, desto größer die beobachtete Diazotierungswärme wird.

Bei Homologen, wie Anilin und *o*-Toluidin, zeigt sich deutlich, daß die Einführung der Methylgruppe in die *ortho*-Stellung die echte Diazotierungswärme und auch die Neutralisationswärme des Diazoniums merklich erhöht. Dasselbe ist auch der Fall beim Benzidin und Dianisidin, d. h. bei *ortho*-ständigen Methoxylgruppen. Beim Vergleich der Diazotierungswärme des Anilins und *o*-Toluidins einerseits und des Benzidins und Dianisidins andererseits beobachteten wir eine merkliche Verminderung der Diazotierungswärme in dem letzteren Falle. Diese Verminderung hängt selbstverständlich von dem Einfluß des benachbarten Phenylradikals in der Gruppierung Benzidin und Dianisidin ab; es ist sehr wahrscheinlich, daß sie von der Basizitätserniedrigung, d. h. Neutralisationswärme-Verminderung der Diazoniumbase, herrührt.

Die letztere Voraussetzung fordert aber, daß der Wärmeeffekt der Diazosalzbildung für die Derivate des Benzidins und Dianisidins größer ist als derjenige für Diazobenzol und seine Homologen. Dieses wurde in der Tat beobachtet:

Name	Bildungswärme des Diazosalzes	Bildungswärme des Diazosalzes (eine Diazogruppe)
Anilin	5.28 K	5 28 K
p-Toluidin	4.47 »	4.47 »
o-Toluidin	5.87 »	5.87 »
Benzidin	12.66 »	6.33 »
Dianisidin	14.07 »	7.04 ».
α-Naphthylamin	4.84 »	4.84 »

Führen wir jetzt die entsprechende Korrektur für die Neutralisationswärme der Diazoniumbasen (4. Mitteilung) ein, so erhalten wir den Bildungswärme-Effekt normaler Diazosalze.

Name	Reaktionswärme für das Schema $R.\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}.OH + 4\,NaOH$
Anilin	5.28 — (13.70—11.68) = 3.26 K
p-Toluidin . . .	4.47 — (13.70 – 13.00) = 3.77 »
o-Toluidin . . .	5.87 — (13.70 – 12.06) = 4.23 »

Wenn wir ferner annehmen, daß die entsprechenden Größen für die Benzidin- und Dianisidinderivate sich nur wenig von den Daten der Anilin- und *o*-Toluidinderivate unterscheiden, so können die Größen für die Neutralisationswärme der entsprechenden Diazoniumbasen angenähert berechnet werden:

Benzidin . . . . 13.70 + (3.26—6.33) = 10.63 K
Dianisidin . . . . . . 13.70 + (4.23—7.04) = 10.89 ».

Wenn diese Berechnung den Tatsachen entspricht, so muß die Diazotierungswärme der Aminogruppe des Benzidins und Dianisidins um 11.68 — 10.63 = **1.05** K und 12.06 — 10.89 = **1.11** K kleiner als diejenige für Anilin und *o*-Toluidin sein. In der Tat haben wir die Unterschiede 22.80 — 22.16 = **0.64** K und 24.55 — 23.18 = **1.37** K beobachtet. Diese Berechnung kann nur als eine angenäherte betrachtet werden, sie zeigt aber, daß das benachbarte Phenylradikal die Basizität der Diazoniumbase merklich vermindert.

Was die Kupplungswärme anbelangt, so wollen wir folgende Zusammenstellung der Resultate unserer Messungen für das Reaktionsschema:

$$R.N_2.Cl_{(l)} + \beta\text{-}C_{10}H_7.ONa_{(l)} = R.N:N.C_{10}H_6.OH_{(fs)} + NaCl_{(l)} + \mathbf{Q}$$

anführen:

Name	Mol.-Kupplungswärme	Kupplungswärme für eine Diazogruppe
Anilin	30.65 K	30.65 K
p-Toluidin	29.12 »	29.12 «
o-Toluidin	29.88 »	29.88 »
Benzidin	59.83 »	29.97 »
Dianisidin	60.56 »	30.28 »
α-Naphthylamin	32.49 »	32.49 »

Die scheinbare Konstanz der Kupplungswärme wird aufgehoben, wenn wir die Korrekturen für die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der Diazoniumbasen und des Natriumhydrats einführen.

Kiew, Polytechnikum, August-Dezember 1910.

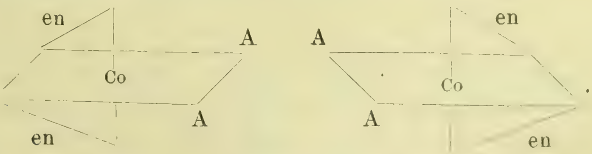
---

317. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. II.

(Eingegangen am 28. Juli 1911.)

In der ersten Mitteilung[1]) ist an den 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalzen gezeigt worden, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[{A \atop B} Co\, en_2\right]$ in optisch entgegengesetzt aktiven Spiegelbildisomeren bestehen.

In dieser Mitteilung soll nun die Frage behandelt werden, ob sich auch Verbindungen mit komplexen Radikalen $[A_2 Co\, en_2]$, in denen die beiden Gruppen A in *cis*-Stellung zu einander stehen, in optischaktive Spiegelbildformen spalten lassen. Betrachtet man nämlich die Konfigurationsformel eines solchen Radikals, so ergibt sich, daß Bild und Spiegelbild nicht deckbar sind:



Dieser Fall ist prinzipiell verschieden von dem in der ersten Mitteilung betrachteten. Bei den Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[{A \atop B} Co\, en_2\right]$ sind nämlich in der Konfigurationsformel zwei Tetraeder mit vier verschiedenen Gruppen (Co, A, B und en) enthalten, die nicht Bild und Spiegelbild sind, weil die beiden Äthylendiamine in den

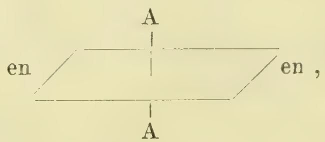
---

[1]) B. **44**, 1887 [1911].

beiden Tetraedern verschiedene räumliche Orientierung haben (das eine liegt in derselben Ebene mit A, das andere in derselben Ebene mit B). Dies trifft bei Verbindungen mit komplexen Radikalen $[A_2\,Co\,en_2]$ nicht mehr zu. Von einem asymmetrischen Kobaltatom kann in diesem Fall somit nicht mehr gesprochen werden; es liegt vielmehr, weil die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehenden komplexen Radikale keine Symmetrieebene haben, eine Art von Molekülasymmetrie vor. Da die Oktaederformel noch andere Molekülasymmetrien voraussehen läßt, so möchte ich die hier erläuterte als Molekülasymmetrie I bezeichnen. Diese Molekülasymmetrie ist einfacher als die bei den Kohlenstoffverbindungen nachgewiesene, weil am Kobalt nur zwei verschiedene Gruppen, Äthylendiamin und A, gebunden sind.

Es war nun theoretisch wichtig, festzustellen, ob es bei Verbindungen mit Molekülasymmetrie I möglich ist, die Spiegelbildisomeren zu isolieren, und ob sich solche Isomere auch durch entgegengesetzte optische Aktivität von einander unterscheiden. Ich habe deshalb Spaltversuche in der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-Reihe $\left[\begin{matrix}(1)\ O_2N \\ (2)\ O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X$ (Flavoreihe) durchgeführt. Diese haben ergeben, daß sich die Spaltung in der Tat durchführen läßt und daß die Spiegelbildisomeren optisch-aktiv sind und entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen zeigen.

Um die aus der Oktaederformel sich ergebende Folgerung zu prüfen, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $[A_2\,Co\,en_2]$, in denen sich die beiden A in *trans*-Stellung befinden:



keine Spiegelbildisomerie zeigen können, haben wir auch die der Flavoreihe stereoisomere 1.6-Dinitrosalz-Reihe (Äthylendiamin-croceosalze) in derselben Weise zu spalten versucht. Trotzdem wir ein prachtvoll krystallisierendes Camphersulfonat isolieren konnten, war das Ergebnis negativ; eine Spaltung konnte, in Übereinstimmung mit der Theorie, nicht erzielt werden.

Bei der Spaltung der Flavosalze ist folgende interessante, neue Analogie zwischen optisch-aktiven Kobalt- und Kohlenstoffverbindungen aufgefunden worden. Führt man bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Spaltversuche mit *d*-*α*-Bromcamphersulfonsäure

durch, so erhält man als schwerer lösliche Salze diejenigen der Linksbasen (z. B. Tetrahydrochinaldin und Tetrahydro-*p*-toluchinaldin), während sich mit Camphersulfonsäure die Salze der *d*-Formen als schwer löslich abscheiden (Iso-α-phenyl-α-methyl-piperidin). Ähnliches findet nun bei der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Reihe statt, nur daß die Löslichkeitsverhältnisse entgegengesetzt sind. Mit Camphersulfonsäure gibt das *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Radikal ein schwer lösliches Salz, während das Salz des *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Radikals sehr leicht löslich ist. Umgekehrt verhält sich α-Bromcamphersulfonsäure; *d*-bromcamphersulfonsaures *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt ist schwer löslich, während *d*-bromcamphersulfonsaures *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt sehr leicht löslich ist.

Die aktiven 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze sind durch eine ganz hervorragende anomale Rotationspersion ausgezeichnet. Während nämlich die Polarisationsebene der Fraunhoferschen *D*-Linie (Natriumlicht) eine sehr starke Drehung erfährt, wird die Polarisationsebene der *C*-Linie kaum oder überhaupt nicht beeinflußt. Diese Anomalie tritt recht auffallend bei der Beobachtung der Drehung im Halbschattenapparat bei weißem Licht (Nernst-Lampe) zutage, indem die Felder ganz verschiedene Farben haben. Bei der Linksform sind bei dreiteiligem Gesichtsfeld die hellen Seitenfelder rein gelb und das dunklere Mittelfeld orange, bei der Rechtsform dagegen die dunkleren Seitenfelder orange und das Mittelfeld rein gelb. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit ist deshalb schwierig, immerhin gelingt sie bei einiger Übung annäherungsweise. Wir haben vorderhand die Drehung für Natriumlicht bestimmt, behalten uns aber vor, die Abhängigkeit der Drehung von der Lichtgattung genauer zu verfolgen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der bei 1-prozentigen Lösungen der verschiedenen Salze beobachteten spezifischen Drehungswerte für Natriumlicht:

Chlorid	$[\alpha]_D = {+49^0 \atop -50^0}$	Bromid	$[\alpha]_D = {+42.5^0 \atop -44.0^0}$
Jodid	$[\alpha]_D = {+34^0 \atop -35^0}$	Nitrat	$[\alpha]_D = {+41.5^0 \atop -41.5^0}$
Perchlorat	$[\alpha]_D = {+39^0 \atop -39.5^0}$	Sulfat	$[\alpha]_D = {+45^0 \atop -45^0}$
d-Flavo-*d*-bromcamphersulfonat . .	$[\alpha]_D = +66^0$	*l*-Flavo-*d*-camphersulfonat . . .	$[\alpha]_D = -16^0$

Die beobachteten spezifischen Drehungswerte sind somit von derselben Größenordnung wie diejenigen der aktiven Chloro-ammin- und Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Für die molekularen Drehungen berechnen sich folgende Werte:

Chlorid . . . $[M]_D = \pm 153^0$ Nitrat . . . $[M]_D = \pm 136^0$
Bromid . . . $[M]_D = \pm 151^0$ Sulfat . . . $[M]_D = \pm 143^0$
Jodid . . . . $[M]_D = \pm 139^0$ Perchlorat . . $[M]_D = \pm 144^0$

Bei der Verdünnung, bei der wir die Beobachtungen durchgeführt haben, macht sich also jedenfalls noch ein Einfluß des Anions auf die Größe des Drehungsvermögens geltend.

Wir haben auch die Löslichkeiten der aktiven und inaktiven Salze verglichen und dabei recht große Unterschiede festgestellt. Die beobachteten Löslichkeiten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Löslichkeit in 100 ccm Wasser.

Salze	Temperatur	*d*-Form g	*l*-Form g	racemische Form g	1.6-Dinitrosalze g
Nitrat	22°	4.36	4.17	1.2	2.202
Jodid	22°	0.49	0.46	0.56	2.652
Sulfat	28°	1.63	1.71	2.55	—

Daraus ergibt sich, daß die Löslichkeitsunterschiede bei den aktiven und den racemischen Salzen sowohl der Richtung als der absoluten Größe nach sehr verschieden sind.

Als wichtigste Resultate der vorliegenden Arbeit seien hervorgehoben: 1. Der Nachweis, daß es Kobaltverbindungen gibt, welche die Erscheinungen der Molekülasymmetrie zeigen, und daß diese Verbindungen in entgegengesetzt optisch-aktiven Isomeren bestehen. Wenn sämtliche Möglichkeiten für das Auftreten optisch-aktiver Verbindungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zusammengefasst werden sollen, so muß somit auf den ursprünglichen Pasteurschen Satz von den Molekülen ohne Symmetrieebene zurückgegriffen werden. 2. Der Nachweis, daß sich die *trans*-Verbindungen, deren Molekülbau nach der Oktaederformel keine Spiegelbildisomerie erwarten läßt, praktisch nicht in optische Isomere spalten lassen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die nun durchgeführte Spaltung der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze in optische Isomere unsere Kenntnis der bei Diacido-diäthylendiaminkobaltisalzen möglichen Isomerieerscheinungen in erwünschter Weise ergänzt. Wir kennen nun folgende Isomerieerscheinungen:

1. *cis-trans*-Isomerie:

$$\left[\begin{matrix}(1)\ O_2N \\ (2)\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}(1)\ O_2N \\ (6)\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X,$$

Flavosalze — Croceosalze.

2. Salz-Isomerie:

$$\left[\begin{matrix}(1)\ ON.O \\ (2)\ ON.O\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}(1)\ O_2N \\ (2)\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X,$$

1.2-Dinitrito-diäthylen-diamin-kobaltisalze — Flavosalae,

und ebenso 1.6-Dinitrito-diäthylendiamin-kobaltisalze und Croceosalze.

3. Ionisations-Metamerie:

$$\left[\begin{matrix}O_2N \\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}O_2N \\ X\end{matrix}\ Co\ en_2\right]NO_2.$$

X kann Cl, Br, SCN usw. sein.

4. Koordinations-Polymerie:

$$\left[\begin{matrix}O_2N \\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]_3[Co(NO_2)_6] \quad \text{und} \quad [Co\ en_3]\,[Co(NO_2)_6].$$

5. Spiegelbild-Isomerie:

$$d\text{- und } l\text{-}\left[\begin{matrix}(1)\ O_2N \\ (2)\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right]X.$$

Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften der racemischen 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze habe ich gemeinschaftlich mit Ed. Humphrey[1]) vor längerer Zeit beschrieben; gleichzeitig wurden auch die 1.6-Dinitrosalze beschrieben. Wir haben die Darstellungsmethode dieser Verbindungen seither sehr vereinfacht, so daß sie nun zu den am leichtesten zugänglichen Kobaltammoniaken gehören.

Darstellung der inaktiven 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Die 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze sind nach folgender Methode aus Kaliumkobaltnitrit und 10-prozentigem Äthylendiamin sehr leicht zu erhalten. 20 g Kaliumkobaltnitrit werden mit 48 g Äthylendiamin (10-proz.) auf freier Flamme bis zum Eintreten der Reaktion, die sich durch Aufschäumen bemerkbar macht, erhitzt. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird von unverändertem Kaliumkobaltnitrit abfiltriert und scheidet beim Erkalten das 1.2-Dinitronitrit in braungelben Krystallen ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man zunächst noch reines 1.2-Dinitrosalz, dann ein Gemisch von diesem und 1.6-Dinitrosalz, die man durch fraktionierte

[1]) B. **34**, 1720 [1901].

Krystallisation trennen kann. Die konzentrierte Lösung des Gemisches scheidet beim langsamen Abkühlen zuerst 1.2-Dinitrosalz in braunen Nadeln und kleinen hellgelben Krystallen ab und dann das 1.6-Salz in großen, schieferartig über einander gelagerten, braunen Tafeln, die an der Luft verwittern. Durch Versetzen der heißen Lösung der Dinitronitrite mit Jodnatrium erhält man die entsprechenden Jodide, die sich krystallinisch abscheiden.

Spaltung der 1.2-Dinitroreihe mit Hilfe der campher- und bromcampher-sulfonsauren Salze.

40 g Jodid werden zu einer heißen Lösung von 34.2 g camphersulfonsaurem Silber in 200 ccm Wasser gegeben. Es scheidet sich ein Gemisch von Jodsilber und camphersulfonsaurem 1.2-Dinitrosalz aus, von dem man abzieht. Die Lösung liefert beim Erkalten verfilzte, hellgelbe Nadeln, die aus einem partiellen Racemat bestehen. Das Gemisch von Silberjodid und camphersulfonsaurem Dinitrosalz wird mit 400 ccm Wasser ausgekocht, die abfiltrierte Lösung auf die Hälfte konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt.

Sie scheidet beim Erkalten *d*-camphersulfonsaures *l*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt in langen, bräunlichgelben, flachen, nadeligen Krystallen ab. Die weitere Verarbeitung erfolgt nun in der Weise, daß man in der Mutterlauge vom *d*-camphersulfonsauren *l*-Dinitrokobalt das aus den 200 ccm Lösung abgeschiedene partielle Racemat auflöst und diese Lösung etwas konzentriert. Sie scheidet beim Erkalten wieder *l*-Dinitro-kobalt-*d*-camphersulfonat ab. Man filtriert es ab und dampft die Lauge ein, bis sie beim Abkühlen kein *l*-Dinitrosalz, sondern partielles Racemat abscheidet, und vereinigt sie dann mit der früheren Mutterlauge. Konzentriert, gibt diese partielles Racemat, welches wieder aus heißem Wasser umkrystallisiert wird, wobei eine neue Portion von *l*-Dinitrosalz erhalten wird. Die Laugen werden wieder vereinigt und dieselben Operationen solange durchgeführt, bis die Ausbeute an *l*-Dinitrosalz etwa 20 g beträgt.

Nun wird durch Zusatz von Jodkalium zur Mutterlauge das Jodid ausgefällt und dieses durch Umsatz mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber in *d*-Bromcamphersulfonat übergeführt. Aus der heißen Lösung scheidet sich das *d*-bromcamphersulfonsaure *d*-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt in braunen, nadeligen Krystallen ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist das Salz rein.

Zur Darstellung der aktiven Salze der optisch-isomeren Reihen wurden die heißen konzentrierten Lösungen der campher- und bromcamphersulfonsauren Salze mit einem Überschuß von Jodnatrium ver-

setzt, wobei die Jodide als braune Krystallpulver abgeschieden wurden. Aus den Jodiden wurden durch Schütteln ihrer wäßrigen Aufschlämmungen mit gut ausgewaschenem Silberoxyd konzentrierte Lösungen der Basen dargestellt und diese mit den entsprechenden Säuren neutralisiert. Die Salze schieden sich krystallinisch ab und wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert.

$$\text{Chloride, } \left[\begin{matrix} 1)\ O_2N \\ 2)\ O_2N \end{matrix} Co\,en_2\right] Cl.$$

Die aktiven Chloride krystallisieren aus heißen, wäßrigen Lösungen in gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen mit schiefen Endflächen. Sie unterscheiden sich recht charakteristisch von dem racemischen Chlorid, welches breite, dicke, braune Tafeln bildet, die in vertikaler Richtung tief gestreift sind und manchmal fast senkrechte Durchwachsungen zeigen. Die Farbe der Krystalle der aktiven Formen ist braungelb, diejenige der racemischen intensiv braun. Die Analysen haben ergeben, daß die aktiven Chloride wasserfrei sind wie die racemische Form.

d-Salz: 0.1044 g Sbst.: 0.0526 g $CoSO_4$. — *l*-Salz: 0.1006 g Sbst.: 0.051 $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2]Cl$. Ber. Cl 19.3. Gef. *d*-Salz 19.2, *l*-Salz 19.4.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.98^0$, $[\alpha]_D = +49^0$, $[M]_D = +150^0$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -1.00^0$, $[\alpha]_D = -50^0$, $[M]_D = -153^0$.

$$\text{Bromide, } \left[\begin{matrix} 1)\ O_2N \\ 2)\ O_2N \end{matrix} Co\,en_2\right] Br.$$

Die aktiven Bromide bilden säulenförmige, gut ausgebildete Krystalle, welche im Habitus und in der Farbe den Krystallen der aktiven Chloride gleichen. Das racemische Bromid erscheint in tafelförmig ausgebildeten Krystallen, die denjenigen des Chlorids gleichen, aber viel weniger ausgeprägte Zwillingsstreifung zeigen. Die aktiven Bromide sind, wie das racemische, wasserfrei.

d-Salz: 0.1087 g Sbst.: 0.0481 g $CoSO_4$. — *l*-Salz: 0.1220 g Sbst.: 0.0536 g $CoSO_4$.

$[(NO_2)_2Co\,en_2]Br$. Ber. Co 16.81. Gef. *d*-Salz 16.85, *l*-Salz 16.72.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.85^0$, $[\alpha]_D = +42.5^0$, $[M]_D = +148^0$.

b) l-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.88^0$, $[\alpha]_D = -44^0$, $[M]_D = -154^0$.

Bei weißem Licht sind die dunklen Felder des Gesichtsfeldes orange, die hellen rein gelb. Bei Verwendung des Lichtfilters für Rot[1]) war keine Drehung zu beobachten.

Jodide, $\left[\begin{matrix}1) O_2N \\ 2) O_2N\end{matrix} Co\,en_2\right] J$.

Die aktiven Jodide krystallisieren in sehr schön ausgebildeten oktaedrischen Krystallen und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von dem inaktiven Jodid, welches meistens nur in kleinkrystallinischer Form oder aus verdünnter Lösung in mehr prismatischen Krystallen erhalten wird.

Die aktiven Jodide sind wie das racemische wasserfrei.

d-Salz: 0.1000 g Sbst.: 0.0392 g $CoSO_4$. — l-Salz: 0.1004 g Sbst.: 0.0387 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2]J$. Ber. Co 14.8. Gef. d-Salz 14.92, l-Salz 14.7.

Die aktiven Jodide sind in Wasser weniger löslich als das racemische, wie sich aus folgenden Bestimmungen ergibt:

100 ccm Wasser von 22° lösen 0.49 g d-Jodid. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 0.46 g l-Jodid. — 100 ccm Wasser von 22° lösen 0.56 g racemisches Jodid.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) d-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.68^0$, $[\alpha]_D = +34^0$, $[M]_D = +135^0$.

b) l-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.70^0$, $[\alpha]_D = -35^0$, $[M]_D = -139^0$.

Bei weißem Licht zeigt sich eine ausgesprochene Verschiedenheit in der Farbe der verschieden hellen Felder des Polarisationsapparates.

Nitrate, $\left[\begin{matrix}1) O_2N \\ 2) O_2N\end{matrix} Co\,en_2\right] NO_3$.

Die beiden aktiven Nitrate bilden dicke, prismatische bis säulenartige Krystalle, vollständig verschieden von den langen, schräg abgeschnittenen prismatischen Krystallen des racemischen Nitrats, die häufig hohl und durch ihren ausgesprochenen Dichroismus (gelb und braun) charakterisiert sind. Die aktiven Nitrate sind wasserfrei wie das racemische.

d-Salz: 0.1094 g Sbst.: 0.0515 g $CoSO_4$. — l-Salz: 0.1085 g Sbst.: 0.0507 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2]NO_3$. Ber. Co 17.8. Gef. d-Salz 17.89, l-Salz 17.74.

---

[1]) B. **44**, 1891 [1911].

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.83^0$, $[\alpha]_D = +41.5^0$, $[M]_D = +138^0$.

b) *l*-Form: 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.83^0$, $[\alpha]_D = -41.5^0$, $[M]_D = -138^0$.

Die aktiven Nitrate sind in Wasser viel leichter löslich als das racemische, worüber folgende Bestimmungen Aufschluß geben.

100 ccm Wasser von 22⁰ lösen 4.36 g *d*-Nitrat. — 100 ccm Wasser von 22⁰ lösen 4.17 g *l*-Nitrat. — 100 ccm Wasser von 22⁰ lösen 1.2 g racemisches Nitrat.

Sulfate, $\left[\begin{matrix} O_2N \\ O_2N \end{matrix} Co\, en_2\right]_2 SO_4$.

Die aktiven Sulfate krystallisieren in flachen, prismatischen bis tafelförmigen Krystallen, die vielfach schief abgeschnittene Endflächen zeigen, und unterscheiden sich sehr von den langen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln des racemischen Sulfats. Die aktiven Sulfate sind, wie das inaktive, wasserfrei.

d-Salz: 0.1048 g Sbst.: 0.0501 g $CoSO_4$.

$[(NO_2)_2 Co\, en_2]_2 SO_4$. Ber. Co 18.4. Gef. Co 18.21.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.9^0$, $[\alpha]_D = +45^0$, $^1/_2[M]_D = +143^0$.

b) *l*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.9^0$, $[\alpha]_D = +45^0$, $^1/_2[M]_D = -143^0$.

Die aktiven Sulfate sind in Wasser viel leichter löslich als das racemische.

100 ccm Wasser von 28⁰ lösen 1.63 g *d*-Sulfat,
100 » » » 28⁰ » 1.71 » *l*- » ,
100 » » » 28⁰ » 2.55 » racemisches Sulfat.

Perchlorate, $\left[\begin{matrix} 1)\ O_2N \\ 2)\ O_2N \end{matrix} Co\, en_2\right] ClO_4$.

Das racemische Perchlorat ist noch nicht beschrieben. Es wird sehr leicht erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung des Nitrats mit Überchlorsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Überchlorsäure umfällt. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, wird das Salz in rhombischen Blättern von bernsteingelber Farbe erhalten, die häufig in der Längsrichtung einen ziemlich breiten helleren Mittelstreifen erkennen lassen.

0.1006 g Sbst.: 0.0424 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2 Co\, en_2]ClO_4$. Ber. Co 15.95. Gef. Co 16.04.

Die aktiven Perchlorate krystallisieren aus heißem Wasser in ganz merkwürdigen Krystallaggregaten, welche aus kurzen, dicken Prismen bis Tafeln bestehen, die, schieferförmig übereinandergelagert, lange spießförmige Gebilde mit tiefen Seiteneinschnitten ergeben.

d-Salz: 0.1005 g Sbst.: 0.0416 g $CoSO_4$. — *l*-Salz: 0.0997 g Sbst.: 0.0416 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2]ClO_4$. Ber. Co 15.95. Gef. *d*-Salz 15.8, *l*-Salz 15.9.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

a) *d*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.78^0$, $[\alpha]_D = 39^0$, $[M]_D = +144^0$.

b) *l*-Form, 1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = -0.79^0$, $[\alpha]_D = 39.5^0$, $[M]_D = -146^0$.

l-1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-camphersulfonat,

$$\left[\begin{matrix}1)\ O_2N\\2)\ O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right][O_3S.C_{10}H_{15}O].$$

Dieses Salz wird durch Umsatz des Jodids mit *d*-camphersulfonsaurem Silber dargestellt. Es ist in kaltem Wasser mäßig löslich, in heißem ziemlich leicht. Aus der wäßrigen Lösung erhält man es in langen, flachen, spießigen Krystallen von goldgelber Farbe und bräunlichem Reflex.

0.1314 g Sbst.: 0.0404 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2][O_3S.C_{10}H_{15}O]$. Ber. Co 11.74. Gef. Co 11.70.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge:

$\alpha = -0.32^0$, $[\alpha]_D = -16^0$, $[M]_D = -80.32^0$.

1.6-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-camphersulfonat,

$$\left[\begin{matrix}1)\ O_2N\\6)\ O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right][O_3S.C_{10}H_{15}O].$$

Das Salz wird aus dem Jodid durch Umsatz mit *d*-camphersulfonsaurem Silber dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert deshalb nur aus ganz konzentrierter wäßriger Lösung. Man erhält dicke, prismatische Krystalle von bernsteingelber bis braungelber Farbe, die mehrere Zentimeter lang werden können.

0.103 g Sbst.: 0.0318 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Co\,en_2][O_3S.C_{10}H_{15}O]$. Ber. Co 11.74. Gef. Co 11.75.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;

Präparat I[1]): $\alpha = +0.19^0$; Präparat II: $\alpha = +0.19^0$; Präparat III: $\alpha = +0.18^0$.

$[\alpha]_D = +9-9.5^0$, $[M]_D = +45.2-47.7^0$.

---

[1]) Die drei Präparate stammen von verschiedenen Darstellern: I von Hrn. Dr. Larisch, II von Hrn. Dr. Zinggeler und III von Hrn. Dr. Dubsky.

Aus den Camphersulfonaten wurde durch Zusatz von Bromammonium zur konzentrierten Lösung Croceobromid dargestellt, welches sich als vollkommen inaktiv erwies.

d-1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-bromcamphersulfonat.

Das *d*-1.2-Dinitro-*d*-bromcamphersulfonat wird aus dem *d*-Dinitrojodid durch Umsatz mit der berechneten Menge *d*-bromcamphersulfonsaurem Silber erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem bedeutend mehr löslich. Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert es in flachen, zentimeterlangen, braungelben Prismen, die schief abgeschnitten sind. In der Farbe ist es braunstichiger als das Camphersulfonat der *l*-Reihe.

0.1026 g Sbst.: 0.0278 g $CoSO_4$.

$[(O_2N)_2Coen_2][O_3S.C_{10}H_{14}OBr]$. Ber. Co 10.15. Gef. Co 10.24.

Bestimmung des optischen Drehvermögens für Natriumlicht.

1-proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge;

$\alpha = +1.32^0$, $[\alpha]_D = +66^0$, $[M]_D = +383.5^0$.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

318. D. Vorländer: Neue Reaktionen des Dicyans und der Acylcyanide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

(Eingegangen am 2. August 1911.)

I. Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit A. Friedberg und Ch. van der Merve.)

Durch Einwirkung von Dicyan auf Benzol bei Rotglut erhielt Merz[1]) Benzonitril; und Desgrez[2]), welcher Dicyan mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammenbrachte, beobachtete ebenso eine mit der Chlorierung oder Bromierung zu vergleichende Cyanierung des Benzols unter Bildung von Benzonitril. Unsere Untersuchung hatte dagegen wesentlich abweichende Ergebnisse.

---

[1]) B. **10**, 753 [1877].

[2]) Bl. [3] **13**, 735; B. **29**, Ref. 185 [1886]; C. **1895**, II, 398.

Bildung von Benzoylcyanid.

Als wir Cyangas in eine Mischung von 50 ccm Benzol und 20 g Aluminiumchlorid während einer Stunde unter Kühlung mit Wasser bei Zimmertemperatur einleiteten, die dunkelbraune Reaktionsmischung mit eiskalter verdünnter Salzsäure schüttelten und die mit Äther verdünnte, mit Wasser gewaschene Benzollösung abdunsteten, hinterblieb ein Rückstand von 2 g, der einen äußerst stechenden Geruch hatte und sogleich krystallinisch erstarrte. Diese Verbindung, die statt des erwarteten Benzonitrils auch bei öfterer Wiederholung des Versuchs unter den von Desgrez angegebenen Bedingungen immer entstand, erwies sich nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Äther oder Petroläther als Benzoylcyanid; Schmp. 32°; Sdp. 205—208° unter geringer Zersetzung. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird das Cyanid gespalten in Cyankalium und benzoesaures Kalium; mit Anilin gibt es Blausäure und Benzanilid; es ist identisch mit dem Benzoylcyanid, welches man aus Benzoylchlorid und Quecksilbercyanid erhält.

C_8H_5NO.	Ber.	C 73.3,	H 3.8,	N 10.7.
	Gef.	» 73.2, 73.4,	» 4.1, 3.8,	» 10.4, 10.9.

Bildung von Benzonitril.

Indessen sind die Angaben von Desgrez über die Bildung von Benzonitril nicht unzutreffend. Durch 4-stündiges Einleiten von Dicyan in eine kochende Mischung von 50 g Benzol und 10 g Aluminiumchlorid gewinnt man nach der Aufarbeitung mit kalter Salzsäure tatsächlich Benzonitril.

Doch dabei bleibt als Hauptprodukt der Reaktion das von Desgrez übersehene Benzoylcyanid bestehen. Nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 18—20 g stechend riechendes Öl, welches teilweise krystallinisch erstarrt und im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden kann. Nach Entfernung der Benzoesäure (0.8 g) durch Waschen mit kalter Sodalösung wurde das rohe Öl (19 g) zur Trennung und Bestimmung der beiden Nitrile mit überschüssigem Anilin (15 g) bis zur Beendigung der Cyanwasserstoff-Entwicklung im Wasserbade erhitzt[1]).

Die Masse erstarrte beim Abkühlen und ergab nach dem Waschen mit wenig Äther 13.5 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Benzanilid, was einer Ausbeute von mindestens 9 g Benzoylcyanid entspricht. Das anilinhaltige Filtrat vom Benzanilid wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach Entfernung des Anilins durch Schütteln der

---

[1]) Besondere Versuche ergaben, daß Benzonitril unverändert bleibt.

ätherischen Lösung des überdestillierten Öls mit verdünnter Salzsäure erhielten wir 4.5 g bei 188—195° siedendes Benzonitril.

Je tiefer man die Reaktionstemperatur bei der Dicyan-Reaktion wählt, um so mehr überwiegt das Benzoylcyanid im Verhältnis zum Benzonitril. Einleiten von Dicyan in eine Mischung von 100 g Benzol, 100 g Aluminiumchlorid während 4 Stunden bei einer Temperatur von nicht mehr als 40° ergab 24 g Benzoylcyanid und 6 g Benzonitril.

Erklärung des Reaktionsverlaufs.

Nach diesen Resultaten ist die Einwirkung von Dicyan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht als eine Cyanierung des Benzols aufzufassen, sondern sie gleicht der von Gattermann[1]) entdeckten Reaktion zwischen Blausäure, Benzol und Aluminiumchlorid. Gattermann leitet zu der Mischung Chlorwasserstoff, um die Blausäure in ihr Hydrochlorid zu verwandeln und dieses mit Benzol umzusetzen. Wir haben auch Versuche mit Dicyan unter besonderem Zuleiten von trocknem Chlorwasserstoff angestellt, doch blieben die Resultate ziemlich die gleichen, denn während der Reaktion mit Dicyan wird bereits aus dem Benzol und dem Aluminiumchlorid Chlorwasserstoff entwickelt, so daß die Lösung auch ohne besonderes Zuleiten des Gases damit gesättigt ist. Im Gegensatz zur Blausäure reagiert Dicyan leicht mit Benzol und Aluminiumchlorid[2]).

Man kann die Dicyan-Reaktion im ersten Gang als Additionsreaktion auffassen unter Entstehung eines Nitrilimids:

$$C_6H_6 + NC.CN = C_6H_5.C(:NH).CN.$$

Dieses nicht isolierte Imid des Benzoylcyanids ergibt dann bei der Aufarbeitung mit wäßriger verdünnter Salzsäure Ammoniak und Benzoylcyanid, oder es zerfällt bei der Reaktion in Cyanwasserstoff und Benzonitril:

$$C_6H_5.C(:NH).CN + H_2O = C_6H_5.CO.CN + NH_3,$$
$$C_6H_5.C(:NH).CN = C_6H_5.CN + HCN.$$

Da die Acylcyanide durch Erwärmen mit Alkalilauge leicht in Carbonsäuren unter Abspaltung von Cyanwasserstoff übergehen, so kann man die Dicyan-Reaktion auch zur Carboxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe anwenden.

Bildung von Benzil.

Die Reaktionsmischung aus Cyangas, Benzol und Aluminiumchlorid bildet eine dunkelbraune Lösung, an deren Boden sich ein

[1]) B. **31**, 1149 [1898]. A. **347**, 347 [1906]. Ebenda **357**, 313 [1908].

[2]) Vergl. die späteren Versuche mit Äthylbenzol.

braunes, durch kräftiges Umschütteln nicht zu entfernendes, zähes Harz befindet. Trägt man das Harz in kalte verdünnte Salzsäure ein, so bilden sich nach der Aufarbeitung in der üblichen Weise beim Abdunsten des Äthers Krystalle, welche durch Gestalt und Schmp. 95° deutlich verschieden sind von denen des Benzoylcyanids. Dieses Reaktionsprodukt ist Benzil, welches zwar unter den oben beschriebenen Bedingungen nur in sehr geringer Menge entsteht, aber als Hauptprodukt immer dann hervorgeht, wenn die mit Dicyan gesättigte Reaktionsmischung (Lösung und Harz) bei Zimmertemperatur 24 Stunden oder länger stehen bleibt. Das Benzoylcyanid verschwindet mit der Zeit ganz und statt dessen gewinnt man etwa 7% vom angewandten Benzol an Benzil.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.
Gef. » 79.7, » 4.6.

Aus einer mit Cyangas gesättigten Mischung von 50 g Benzol und 50 g Aluminiumchlorid wurden nach 48-stündigem Stehen noch geringe Mengen von Benzoylcyanid erhalten, dagegen war dieses nach 3—4-tägigem Stehen nicht mehr nachweisbar, und die Mischung ergab 1.3 g Benzoesäure, 5.4 g Benzil und 3 g Benzonitril. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt es sich in benzilsaures Kalium (Schmelzpunkt der Benzilsäure 150° nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser).

Die neue Synthese des Benzils hat keine praktische Bedeutung, doch vielleicht theoretisches Interesse. Sie wird ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß das erste Reaktionsprodukt aus Dicyan und einem Mol. Benzol, das Nitrilimid, mit einem zweiten Mol. Benzol reagiert:

$$C_6H_5.C(:NH).CN + C_6H_6 = C_6H_5.C(:NH).C(:NH).C_6H_5.$$

Das so gebildete Diimid des Benzils wird dann durch wäßrige Salzsäure zerlegt.

Nebenprodukte der Reaktion.

Neben Benzoylcyanid, Benzil und Benzonitril entstehen bei der Dicyan-Reaktion mehrere andere Verbindungen. Nach dem Eintragen der Reaktionsmischung in Salzsäure schwimmt beim Durchschütteln mit Äther gewöhnlich eine schwer lösliche, grünlichgraue Aluminiumverbindung in der Schicht zwischen Äther und Wasser. Die Salzsäure färbt sich vorübergehend intensiv grünlichblau, dann dunkelrot. Um die blaue Verbindung etwas näher kennen zu lernen, haben wir die mit Dicyan gesättigte Mischung von 50 g Benzol und 30 g Aluminiumchlorid nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur

noch $^1/_2$ Stunde auf 70—75° im Wasserbad erwärmt. Dabei entweichen Dicyan, Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff, und die Ausbeute an blauer Verbindung wird etwas größer. Trägt man dann die Mischung in Eiswasser ein (ohne Zusatz von Salzsäure), so bleibt die blaue Färbung bestehen. Beim Ausschütteln mit einer Mischung gleicher Volume Äther und Aceton entsteht eine tiefblaue Äther-Aceton-Lösung, welcher die blaue Verbindung nach dem Filtrieren von unlöslichen Aluminiumverbindungen durch öfteres Schütteln mit reinem Wasser wieder entzogen werden kann.

Die zurückbleibende grünlichgelbe Ätherschicht enthielt 14.3 g Benzoesäure, die mit Sodalösung herausgeschüttelt wurde, und ein beim Abdunsten bleibendes dickes braunrotes Öl (ungefähr 16 g). In diesem Öl entstanden beim Stehen im Exsiccator nach wenigen Stunden unter Entwicklung von Blausäure weiße Krystalle (etwa 2 g), welche durch Waschen mit Äther von der Mutterlauge befreit werden konnten. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Aceton unter Zusatz von wenig Wasser in farblosen Nadeln.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther und Benzol. Beim Erkalten und Abdunsten der heißen Benzollösung bleibt ein glasartig erstarrendes Öl zurück. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, auch in der Wärme unveränderter Farbe. Ihre Zusammensetzung ist noch fraglich[1]). Sehr eigenartig ist ihr Verhalten beim Erhitzen im Röhrchen. Bei etwa 150° färbt sich das farblose Pulver grün und dann mit steigender Temperatur unter Zusammensintern allmählich blau; bei 188—190° entsteht unter Zersetzung und starkem Aufschäumen eine klare dunkelblaue Schmelze. Der darin gelöste blaue Farbstoff ist wahrscheinlich identisch mit der anfänglich gewonnenen blauen Verbindung.

Aus dem braunroten Öl entweicht beim Stehen andauernd Blausäure, und nach einigen Tagen kann man noch eine kleine Menge Menge der farblosen, blauschmelzenden Verbindung abtrennen. Das zurückbleibende Öl enthielt etwa 4 g Benzonitril und andere Produkte, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten. Solche Produkte blieben auch stets bei der Gewinnung von Benzoylcyanid im Rückstande. Die Menge der Nebenprodukte wird geringer, wenn man die Reaktion bei tieferer Temperatur (0—10°) verlaufen läßt, doch mindert sich dann auch die Ausbeute an Benzoylcyanid.

Die oben erhaltene wäßrige Lösung der blauen Verbindung erwies sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als kolloidal.

---

[1]) Vergl. van der Merve, Diss., Halle a. S. 1910, S. 35.

Die Färbung ist bei Zimmertemperatur sehr lichtbeständig, verblaßt aber beim Erwärmen der wäßrigen Lösung, ohne beim Erkalten wiederzuerscheinen. Rasch zerstört wird die blaue Verbindung in wäßriger Lösung durch verdünnte oder konzentrierte Salzsäure und auch durch kochende Alkalilauge, während kalte Alkalilauge die blaue Färbung kaum zum Verschwinden bringt. Durch Petroläther kann der blaue Farbstoff der wäßrigen Lösung entzogen werden, durch Äther nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure. Durch Chlorammonium oder Kochsalzlösung läßt sich der Farbstoff leicht aus der wäßrigen Lösung aussalzen, und getrocknet erscheint er als indigoblaue, metallisch glänzende Masse, die bei 145—148° zu einer klaren blauen Flüssigkeit schmilzt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist hellgelb, beim Erwärmen rosa gefärbt. Wolle und Baumwolle (besonders die letztere) werden von der wäßrigen Lösung der blauen Verbindung direkt gefärbt; die blauen Färbungen sind lichtecht und im Gegensatz zur wäßrigen Lösung sogar beständig gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure.

II. Einwirkung von Dicyan auf Benzol-Homologe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit Ch. van der Merve.)

p-Methyl-benzoylcyanid.

Aus 100 g Toluol und 100 g Aluminiumchlorid wurden nach 6-stündigem Einleiten von Dicyan bei 40° etwa 96 g Rohöl gewonnen, aus welchem bei der Vakuumdestillation zunächst 63 g unverändertes Toluol und niedriger siedende Teile abgetrennt wurden. Dann folgten unter etwa 20 mm Druck:

1.	Bei 120—135°	. . . . .	1 g
2.	» 135—145°	. . . . .	7 »
3.	» 145—160°	. . . . .	7 »
4.	» 160—180°	. . . . .	8 »
5.	» 180—220°	. . . . .	1.5 »

Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Fraktionen 4 und 5 erstarrten sofort zu Methyl-benzoylcyanid. Der krystallinische Teil wurde abgepreßt und das Öl mit Fraktion 3 vereinigt. Ausbeute 7.2 g krystallinisches *p*-Methyl-benzoylcyanid[1]); farblose Nadeln aus Petroläther; Schmp. 52°.

C_9H_7NO. Ber. C 74.5, H 4.8, N 9.6.
Gef. » 74.3, » 4.5, » 9.6.

[1]) Söderbaum, B. **25**, 3462 [1892].

Durch Kochen mit Kalilauge entstehen Cyankalium und *p*-toluylsaures Kalium; Schmelzpunkt der Säure nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 177°. Durch Erwärmen mit Anilin im Wasserbade bildet sich *p*-Toluylsäure-anilid[1]), Schmp. 140° (aus Weingeist).

Fraktion 3 erstarrt beim Abkühlen in einer Kältemischung zum großen Teil zu *p*-Methyl-benzonitril[2]), Schmp. 38°; Ausbeute 6 g. Die Fraktionen 1—3 gaben bei der Destillation noch 2 g Methylbenzonitril; sie enthielten außerdem Methylbenzoylcyanid, da sie beim Erhitzen mit Anilin Cyanwasserstoff abgaben. Bei einem anderen Versuch ergab die Bestimmung mit Anilin, daß aus 100 g Toluol 19 g Acylcyanid entstanden waren.

p,p-Dimethyl-benzil.

Unter den beim Benzil angegebenen Versuchsbedingungen erhielten wir aus 50 g Toluol, 50 g Aluminiumchlorid nach 2-tägigem Stehen mit Dicyan 2.5 g *p*-Tolunitril, 1.7 g *p*-Toluylsäure und 5 g *p,p*-Dimethyl-benzil[3]); gelbe Tafeln aus Alkohol; Schmp. 104—105°.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.7, H 5.9.
Gef. » 80.9, » 6.1.

p,p-Dimethyl-benzilsäure aus Tolil schmilzt bei 131°.

Nach dem Erwärmen der Dicyan-Reaktionsmischung auf 70° war ein blauer Farbstoff nicht wie beim Benzol zu beobachten, dagegen konnten neben 5 g *p*-Toluylcyanid 13.6 g *p*-Toluylsäure abgeschieden werden.

Versuche mit Äthyl-benzol.

Nicht nur Benzol und seine Homologe, sondern auch die Homologen unter einander bieten bei den Aluminiumchlorid-Synthesen wesentliche Unterschiede.

Das Äthylbenzol nimmt sowohl dem Benzol als auch dem Toluol gegenüber eine Sonderstellung ein, welche theoretisch von größter Wichtigkeit ist.

	+ HCN	+ $(CN)_2$	+ R.CO.Cl	+ R.CO.CN
Benzol	schwer angreifbar	leicht reagierend	leicht reagierend	zieml. leicht reagierend
Toluol	leicht reagierend	sehr leicht reagierend	sehr leicht reagierend	sehr leicht reagierend
Äthylbenzol . . .	nicht reagierend	leicht reagierend	zieml. leicht angreifbar	leicht reagierend

[1]) Brückner, A. **205**, 132.

[2]) Pinner und Caro, B. **27**, 3275 [1894]. [3]) B. **22**, 381 [1889].

Das Äthylbenzol gleicht bei der Blausäure-Reaktion Gattermanns mehr dem Benzol als dem Toluol, während diese Beziehungen bei der Dicyan-Reaktion und bei der Reaktion mit Säurechloriden bezw. Acylcyanid nach unseren Versuchen fast nicht hervortreten. Das Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht mit Benzoylchlorid zu *p*-Äthyl-benzophenon (Sdp. 228°), etwas schwerer mit Acetylchlorid zu *p*-Äthyl-acetophenon (Öl; Azin Schmp. 104°, monotr. kr-fl.) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensieren, gibt aber mit Blausäure und Aluminiumchlorid kaum eine Spur von *p*-Äthylbenzaldehyd, der auch mit der Kohlenoxyd-Reaktion Gattermanns unter den für Toluol günstigen Bedingungen kaum darstellbar ist. Auffallend ist ferner der Widerstand, welchen das *p*-Nitroäthylbenzol der Reduktion zur Azoxy- und Azoverbindung entgegensetzt[1]).

Bei solchen und vielen anderen Vergleichen erscheint als Grund des chemischen Geschehens das Gesetz von der Relativität aller chemischen Vorgänge, der Liebigsche Satz[2]). Man darf behaupten, daß jede chemische Theorie, welche das unterschiedliche Verhalten zweier oder mehrerer Stoffe zu einander durch irgend ein bestimmtes, einem der Stoffe anhaftendes Valenz- oder Bindestrichsystem zu erklären versucht, und welche demnach dem Liebigschen Satze widerspricht, von Beginn an unzutreffend ist. Dies gilt auch für alle sogenannten Benzoltheorien, welche mehr bieten möchten, als die aus der Strukturtheorie entwickelte symmetrische Sechseckformel zu sagen vermag. Der Benzolzustand hängt nicht allein von irgend einer Benzolformel ab, sondern ebenso sehr von den Agenzien, die mit dem Benzol reagieren. Eine Benzolformel, welche diese Beziehungen ausdrückt, ist unmöglich[3]).

Bei der Reaktion von Dicyan mit Äthylbenzol (30 g) und Aluminiumchlorid (20 g) ließ sich das Äthyl-benzoylcyanid (1 g) zwar als *p*-Äthylbenzanilid (Schmp. 121°) nachweisen, doch nicht isolieren. Der größte Teil des Reaktionsproduktes bestand aus einem im Vakuum nicht unzersetzt destillierenden Öl. Nebenbei bilden sich *p*-Äthyl-benzonitril (5.5 g) und *p*-Äthyl-benzoesäure (1.7 g). Statt des Diäthylbenzils wurde ein noch unbekannter, aus Aceton-Wasser in hellgelben Nadeln krystallisierender, bei etwa 185° nach vorhergehendem Sintern schmelzender Körper erhalten (3 g)[4]).

---

[1]) Mattenklodt, Diss., Halle 1911. [2]) B. **36**, 3529 [1903].

[3]) Versuche zur theoretischen Behandlung der Relativität: A. **320**, 120; B. **36**, 1488 [1903]; **37**, 1646 [1904]; A. **341**, 1.

[4]) van der Merwe, Diss., Halle 1910, S. 33.

Versuche mit Biphenyl.

Das Biphenyl gleicht in vielen Fällen den Phenoläthern, welche den Aluminiumchlorid-Synthesen sehr leicht zugänglich sind. Mit der Dicyan-Reaktion hatten wir jedoch ähnliche Schwierigkeiten wie beim Äthylbenzol. Die Bildung von *p*-Phenyl-benzoylcyanid wurde in der üblichen Weise durch Kochen mit Alkalilauge und durch Umsetzung mit Anilin nachgewiesen. Diphenylbenzil konnte nicht abgeschieden werden. Ein großer Teil des Biphenyls blieb in der Schwefelkohlenstoff-Aluminiumchlorid-Mischung unverändert.

III. Phenoläther, Dicyan und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit L. Rosenthal.)

Die Dicyan-Reaktion mit Phenoläthern ließ sich nicht so glatt durchführen, wie man nach den Erfahrungen mit der Friedel-Craftsschen Reaktion erwarten sollte. Das Zuleiten von Chlorwasserstoff zugleich mit dem Dicyan erwies sich als vorteilhaft.

Bildung von *p*-Äthoxy-benzoylcyanid.

20 g Phenetol werden in 40—50 g trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst, gut gekühlt und allmählich mit 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 4—5-stündigem, gleichzeitigem Einleiten von trocknem Dicyan und Chlorwasserstoff wird das Reaktionsgefäß gut verschlossen 10—15 Stunden stehen gelassen. Sodann gießt man die Reaktionsmischung auf Eis, versetzt mit Äther und hebt die Äther-Schwefelkohlenstoff-Schicht ab. Nach dem Trocknen und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt eine Lösung der Reaktionsprodukte in unverändertem Phenetol. Destilliert man dieses im Vakuum ab, so tritt Zersetzung ein. Nach längerem Stehen der Lösung im Vakuumexsiccator scheidet sich ein Teil des Äthoxy-benzoylcyanids in gut ausgebildeten prismatischen Tafeln aus (1.2 g). Im ganzen sind etwa 4.5 g Cyanid darin enthalten, wie die Bestimmung mit Anilin ergab. Wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, schmilzt das Cyanid bei 43°. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol usw.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.
Gef. » 68.4, » 5.0, » 8.3.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 175. Gef. 184.

Das gleiche Äthoxy-benzoylcyanid erhält man in besserer Ausbeute aus Äthoxy-benzoylchlorid (Schmp. 24°) und Quecksilbercyanid, doch darf man die beiden Agenzien nicht ohne weiteres mit einander destillieren.

Man erwärmt eine Mischung von 17 g Äthoxybenzoylchlorid und 25 g Quecksilbercyanid (Überschuß) in einem Kolben bei aufgesetztem Chlorcal-

ciumrohr im Schwefelsäurebade unter häufigem Umschütteln auf 125—130°. Bei 100° beginnt sich die Masse zu färben und nimmt mit steigender Temperatur eine dunkelgrüne Farbe an. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion in der Regel beendet; der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mehrmals mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand aus Petroläther, worin Quecksilberchlorid unlöslich ist, umkrystallisiert. Ausbeute: 12 g Ketonitril; die Theorie verlangt 16 g.

Die Lösung von Äthoxy-benzoylcyanid in konzentrierter Schwefelsäure sieht anfänglich grün, dann blau aus. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Blausäure *p*-Äthoxy-benzoesäure (Schmp. 195°). Beim Schmelzen mit Anilin entsteht das aus Weingeist in farblosen Prismen krystallisierende *p*-Äthoxy-benzanilid (Schmp. 170°)[1].

[*p*-Äthoxy-phenyl]-glyoxylsäure wurde durch dreitägiges Stehen von 3 g Cyanid mit 20 g rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß erhalten[2]. Die mit Äther abgeschiedene Säure krystallisiert aus Wasser in farblosen, wasserhaltigen Prismen; Schmp. 52°. Wasserfrei erhält man die Säure durch Krystallisation aus Benzol; Schmp. 125° unter Gasentwicklung.

Äquiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 193.

Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung; mit Phenylhydrazin gibt sie eine Phenylhydrazonsäure (lange, gelbe Nadeln aus wäßrigem Alkohol; Schmp. 153° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.0);

mit Hydrazin eine Azincarbonsäure (hellgelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 173—176° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und Übergang in das krystallinisch flüssige Diäthoxybenzalazin); mit Hydroxylamin eine bei 152—154° unter Zersetzung schmelzende Säure.

Bildung von *p*,*p'*-Diäthoxy-benzil.

Man stellt die Dicyan-Mischung mit 20 g Phenetol, 50 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Aluminiumchlorid wie oben beschrieben her, leitet nach Zusatz von 30 g frischem Aluminiumchlorid nochmals während 4 Stunden Dicyan und Chlorwasserstoff ein und läßt die Mischung 3—4 Tage im verschlossenen Gefäß stehen. Nach der Zerlegung mit verdünnter Salzsäure wird die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten von Äther und Schwefelkohlenstoff krystallisiert das Phenetil aus; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol 149°;

[1]) Leuckart, J. pr. [2] **41**, 313.

[2]) Vergl. Claisen, B. **10**, 429, 845 [1877]; Bouveault, C. r. **122**, 1492.

langgestreckte, mikroskopisch kleine Prismen von silberweißem Aussehen; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot; ist nicht krystallinisch flüssig. Ausbeute 5 % vom angewandten Phenetol.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.5, H 6.0.
Gef. » 72.3, » 6.0

Das Diäthoxy-benzil ist nach unseren Versuchen auf dem sonst üblichen Wege aus *p*-Äthoxy-benzaldehyd und Cyankalium nicht leicht darstellbar[1]) und daher bisher unbekannt gewesen.

Durch Erwärmen der Eisessiglösung mit Phenylhydrazin gibt es ein in kleinen, gelben Tafeln krystallisierendes Osazon, Schmpt. 171°; färbt sich an Luft und Licht gelbrot, beim Erhitzen wieder hellgelb.

Die Umwandlung des Diäthoxy-benzils in die entsprechende *p*,*p'*-Diäthoxy-benzilsäure läßt sich nach der von H. J. von Liebig[2]) angegebenen Vorschrift ausführen. Man erhitzt eine Mischung von 0.5 g Phenetil, 1 g gepulvertes Kaliumhydroxyd, 3 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol ¼—½ Stunde im Wasserbade. Die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung gibt beim Zusatz von verdünnter Salzsäure eine harzige, zuweilen auch krystallinische Fällung der Diäthoxy-benzilsäure; schmale Prismen mit schräger Basis aus Wasser; Schmp. 202° nach vorgehender Braunfärbung; nicht krystallinisch flüssig; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv rot.

p-Methoxy-benzoylcyanid.

Man versetzt eine Lösung von 15 g Anisol in 50 g Schwefelkohlenstoff allmählich unter Kühlung mit 30 g Aluminiumchlorid. Anfangs leitet man Dicyan und Chlorwasserstoff bei 0° ein, dann läßt man die Temperatur bis auf 16—19° ansteigen.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün und nimmt nach zweistündigem Einleiten eine braune Farbe an. Nach halbtägigem Stehen erfolgt die Aufarbeitung wie beim Phenetol-Versuche.

Beim Abdunsten des Anisols scheidet sich das Cyanid als braun gefärbte krystallinische Masse ab; 2.2 g. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln; Schmp. 60°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Ketonitril dieselbe Farbreaktion wie Äthoxy-benzoylcyanid. Durch Säuren oder Alkalien wird es beim Erwärmen leicht in Anissäure (Schmp. 185°) übergeführt.

Mauthner[3]) hat das gleiche Cyanid nach Claisens Verfahren[4]) aus *p*-Methoxy-benzoylchlorid und Cyanwasserstoff erhalten; er gibt den Schmp. 63—64° an. Leichter ist es aus 30 g Anissäurechlorid und 40 g Quecksilber-

---

[1]) Vergl. Ekekrantz und Ahlqvist, C. **1908**, II, 1688.
[2]) Diss., Halle 1904; vergl. auch H. von Liebig, B. **41**, 1644 [1908].
[3]) B. **42**, 190 [1909]. [4]) B. **31**, 1024 [1898].

cyanid durch Erhitzen auf 125—130° zu erhalten; Ausbeute 20 g reines *p*-Methoxy-benzoylcyanid. Die Darstellung von Anisil aus Anisol und Dicyan ist uns nicht gelungen.

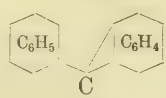
IV. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzol und Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet mit M. E. Huth und Ch. van der Merve.)

Als Zwischenprodukt wurde bei der Reaktion von Dicyan mit Benzol ein Nitrilimid bezw. ein Imid des Benzoylcyanids, $C_6H_5.C(NH).CN$, angenommen, das bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Benzildiimid übergehen sollte. Nitrile, wie Acetonitril und Benzonitril, reagieren nicht mit Benzol und Aluminiumchlorid; das Benzonitril wird lediglich in Form schwer löslicher Aluminiumchlorid-Verbindungen ausgefällt. Man sollte nun meinen, daß Benzoylcyanid, welches dem Nitrilimid (und auch dem Dicyan) hinsichtlich der Nachbarstellung von C:O bezw. C:NH mit CN am nächsten verwandt ist, sich mit Benzol und Aluminiumchlorid zu Benzil kondensieren ließe. Jedoch die Reaktion nimmt einen völlig abweichenden und je nach den Bedingungen verschiedenartigen Verlauf.

1. Bei Zimmertemperatur entsteht aus Benzoylcyanid und Benzol mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff eine bei 151° schmelzende, krystallinische, stickstoffhaltige und sauerstofffreie Verbindung, welche sich als Nitril der Diphenylen-essigsäure, das von W. Wislicenus und Ruß[1]) beschriebene 9-Cyanfluoren, erwies.

Als erstes Produkt der Einwirkung könnte man das Nitril der Benzilsäure erwarten, $(C_6H_5)_2C(OH).CN$. Wenn aus diesem das Nitril der Diphenylen-essigsäure hervorgeht durch Wasserabspaltung, so muß in irgend einer Weise der *o*-Wasserstoff beteiligt sein, vielleicht durch ein Zwischenprodukt an der Konstitution:



welches durch *ortho*-Umlagerung direkt oder durch Anlagerung von Chlorwasserstoff und Wiederabspaltung desselben auf dem Umwege über ein *o*-Chlor-diphenyl-acetonitril, $C_6H_5(C_6H_4Cl)CH.CN$ den Fluorenring ergibt.

Die Bildung des Cyanfluorens ist sehr abhängig von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids und des Benzoylcyanids. Bei An-

[1]) B. **43**, 2727 [1910].

wendung von nicht frisch dargestelltem Aluminiumchlorid wurden nur zähe, violettrote Harze und Öle neben unverändertem Benzoylcyanid erhalten. Gelegentlich ist auch Benzil beobachtet worden[1]). Das Cyanradikal im Benzoylcyanid läßt sich jedoch nicht nach Art des Chlors im Benzoylchlorid durch Aluminiumchlorid und Benzol gegen den Benzolrest austauschen.

2. In der Wärme und bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff reagieren 2 Mole Benzol mit 1 Mol Benzoylcyanid und Aluminiumchlorid (ohne Chlorwasserstoff) unter Bildung von Triphenyl-acetonitril:

$$C_6H_5.CO.CN + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_3C.CN + H_2O.$$

Daß Aluminiumchlorid eine Kondensation unter Wasserabspaltung aus carbonylhaltigen Substanzen hervorruft, ist außergewöhnlich. Vielleicht darf man auch hier die oben genannten Zwischenprodukte annehmen. Cyanfluoren ließ sich mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht in Triphenylacetonitril umwandeln. Wir haben ferner vergebens versucht, Benzophenon oder Benzil mit Benzol und Aluminiumchlorid zu kondensieren. Benzil verwandelt sich unter dem Einfluß der Mischung beim Erwärmen teilweise in Benzoin. Das Cyanradikal des Triphenylacetonitrils wird bei weiterer Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid nicht angegriffen. Benzoylcyanid allein (ohne Benzol) wird in Schwefelkohlenstoff-Lösung durch Aluminiumchlorid kaum verändert.

Bildung von Diphenylen-essigsäurenitril.

Das angewandte Benzoylcyanid wurde durch Destillation von 1 Gew.-Teil Benzoylchlorid mit 1 $^1/_2$ Tln. Quecksilbercyanid dargestellt, weil das Präparat bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen[2]) chlorhaltig ist. Man erhitzt zunächst langsam bis zum Sieden unter Rückfluß und destilliert dann im Vakuum ab. Das rohe Ketonitril wird, wenn nötig, nochmals über $^1/_2$ Gew.-Teil Quecksilbercyanid destilliert und aus Petroläther oder Ligroin unter Kühlung umkrystallisiert. Man kann es in ziemlich guter Ausbeute auch, wie oben beim Äthoxybenzoylcyanid beschrieben, gewinnen.

[1]) Von anderen Reaktionsprodukten ist eine bei 210—215° unter Zersetzung schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung zu erwähnen, welche durch Kondensation gleicher Mengen Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid (Einleiten von Chlorwasserstoff, einstündiges Stehen) gelegentlich erhalten wurde.

[2]) Liebig und Wöhler, A. 3, 267.

Man trägt 6 g Aluminiumchlorid in eine Lösung von 3 g Benzoylcyanid und 70 ccm Benzol auf einmal ein und leitet trocknen Chlorwasserstoff bei 20—30° während ½ Stunde hindurch. Nach 5-stündigem Stehen wird die dunkelbraune Flüssigkeit in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Es bleibt beim Abdunsten des mit Sodalösung gewaschenen Benzols ein dunkelrotes Öl, welches beim Stehen im Exsiccator teilweise krystallinisch erstarrt. Durch Ausfällen mit Petroläther aus ätherischer Lösung, Abpressen auf Ton, Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man das Diphenylen-essigsäurenitril leicht rein; Nadeln; Schmp. 151—152°; Ausbeute 0.8 g.

$C_{14}H_9N$. Ber. C 87.9, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 88.0, 87.8, » 5.2, 5.0, » 7.6, 7.4.

Mol.-Gew. in Benzol. Ber. 191. Gef. 187, 187.5.

Die Verbindung gibt beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung, beim Erwärmen eine schwach violett-rosafarbige oder bei stärkerem Erhitzen bläulichgrüne Lösung. Mit Alkalilauge entsteht die von W. Wislicenus und Ruß beobachtete, grün fluorescierende kolloidale Lösung, aus der das Nitril durch Säuren in farblosen Krystallflocken ausgefällt wird. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° oder durch 3—4-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas roten Phosphor unter Rückfluß bildet sich Diphenylen-essigsäure; aus Eisessig-Wasser gefiederte oder gekrümmte Nadeln. Schmp. 223—225° unter Zersetzung. Äquiv.-Gewicht ber. 210, gef. 209 und 205. Die Säure gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Fluoren.

Bildung von Triphenyl-aceto-nitril.

Man löst 5 g Benzoylcyanid in 25 ccm Benzol und 25 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt allmählich 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Sodann wird 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Zur Entfernung der Säuren wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt (0.8 g Benzoesäure). Nach dem Verdunsten des Äthers und Benzols blieben 2 g einer gelbbraunen krystallisierten Substanz zurück, die nach dem Waschen mit Petroläther zur Entfernung eines zähflüssigen Öles fast farblos wurde.

Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, leichter löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

Aus Alkohol krystallisiert sie in prismatischen Krystallen, die parallel verwachsen sind, oder in kleinen Tafeln.

In Aceton löst sie sich leicht auf und krystallisiert beim Erkalten unter vorsichtigem Zusatz von Wasser aus; monokline Tafeln, Schmp. 127—128°; bildet leicht unterkühlte Schmelzen.

$C_{20}H_{15}N$. Ber. C 89.2, H 5.6, N 5.2.
Gef. » 89.1, 89.2, » 5.6, 5.4, » 5.0.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 269. Gef. 267 und 276.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung des von E. und O. Fischer[1]) beschriebenen Triphenylacetonitrils und konnte mit diesem durch die Mischprobe identifiziert werden. Sie ist gegen Säuren und Alkalien überaus beständig. Durch Natrium und Alkohol wird sie leicht gespalten in Cyannatrium und Triphenylmethan (Schmp. 92°), wie H. Biltz[2]) angegeben hat. Der Kohlenwasserstoff gab bei der Nitrierung, Reduktion usw. Pararosanilin.

V. Einwirkung von Benzoylcyanid auf Benzol-Homologe und auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Bearbeitet von Ch. van der Merwe und M. von Bodecker.)

Die Kondensation von Benzol mit Benzoylcyanid verläuft nicht so glatt, daß sie präparativ empfehlenswert wäre. Viel günstigere Resultate ergeben sich mit Toluol und den Phenoläthern: Die Reaktion führt hier ausschließlich zu Triaryl-acetonitrilen, welche auf diesem Wege viel leichter darzustellen sind, als durch Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Triaryl-methylchloride. Auch Äthylbenzol läßt sich ziemlich leicht kondensieren. Die Struktur der entstandenen Verbindungen wurde bei der Reaktion mit Toluol und Anisol eingehend begründet sowohl durch Überführung in Di-*p*-tolyl-phenyl-methan bezw. Dianisyl-phenyl-methan als auch durch Aufbau aus diesen auf anderem Wege dargestellten Triphenylmethanderivaten. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird *p*-Dianisyl-phenyl-methylcyanid unter Abspaltung von Ammoniak und Phenol in eine stickstofffreie Säure $C_{14}H_{12}O_3$ verwandelt, welche sich mit der *p*-Oxy-diphenyl-essigsäure von Bistrzycki und Flatau[3]) identifizieren ließ.

Benzoylcyanid und Toluol: Di-*p*-tolyl-phenyl-acetonitril.

Man gibt zu einem gut mit Eis gekühlten Gemisch von 25 g Toluol und 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid allmählich 3 g Benzoylcyanid. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Nach 24-stündigem Stehen in Eis wird es aufgearbeitet. Beim Ausschütteln mit Äther setzt man etwas

[1]) A. **194**, 260. [2]) A. **296**, 253. [3]) B. **30**, 124 [1897].

Benzol zu, da das Reaktionsgemisch so besser in Lösung geht. Geringe Mengen einer unlöslichen Aluminiumverbindung treten auf. Nach dem freiwilligen Verdunsten der Äther-Benzol-Lösung erhielt man 3.7 g krystallisierte Substanz von gelbbrauner Farbe. Nach dem Waschen mit Petroläther hinterbleiben fast rein weiße Krystalle; aus Aceton und wenig Wasser oder aus heißem Äther schöne, anscheinend monokline Tafeln: Schmp. 132—133°.

$C_{22}H_{19}N$. Ber. C 88.9, H 6.4, N 4.7.
Gef. » 88.9, » 6.2, » 5.0.

Mol.-Gew. in Benzol-Lösung. Ber. 297. Gef. 292 und 281.

In der Wärme bei 50—60° verläuft die Reaktion ebenso wie in der Kälte, doch ist das Nitril stärker durch Öle oder Harze verunreinigt.

Durch Eintragen von überschüssigem Natrium in die siedend alkoholische Lösung des Nitrils erhält man neben Cyannatrium Di-*p*-tolyl-phenyl-methan, welches mit dem nach Kliegl[1]) aus Benzaldehyd und Toluol dargestellten Kohlenwasserstoff verglichen wurde; Schmp. 53°.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92.6, H 7.4.
Gef. » 92.4, » 7.6.

Das beschriebene Nitril erhielten wir auch durch 2-stündiges Erhitzen von 1 g Di-*p*-tolyl-phenyl-methylchlorid[2]) mit 2 g Quecksilbercyanid auf 140—150°, Schmp. 132°.

Durch konzentrierte Schwefelsäure läßt sich das Aluminiumchlorid bei der Kondensation des Benzoylcyanids mit Toluol nicht ersetzen.

Benzoylcyanid und Äthyl-benzol; Di-*p*-äthyl-Triphenyl-acetonitril.

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Toluol wurden aus 15 g Äthylbenzol mit 10 g Schwefelkohlenstoff, 10 g Aluminiumchlorid und 2 g Benzoylcyanid etwa 2.3 g des aus Aceton-Wasser in farblosen Tafeln krystallisierenden Nitrils erhalten, Schmp. 111—112°; durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert.

$C_{24}H_{23}N$. Ber. N 4.3. Gef. N 4.7.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird Cyannatrium abgespalten.

---

[1]) B. 38, 84 [1905]. [2]) Gomberg, B. **37**, 1631 [1904].

Benzoylcyanid und Anisol, Di-*p*-anisyl-phenyl-acetonitril.

7 g trocknes Benzoylcyanid und 13 g Anisol werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Unter Umschütteln fügt man zu der auf 0° abgekühlten Lösung 20 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach beendetem Eintragen scheidet sich das Reaktionsprodukt als braunrote Masse ab, während die überstehende Flüssigkeit sich entfärbt. Man schüttelt die Mischung öfter um, läßt sie je nach der Aktivität des Aluminiumchlorids 3 Stunden oder länger stehen und verarbeitet sie in der üblichen Weise. Die ätherische Lösung wird mit Natronlauge gewaschen. Das Reaktionsprodukt hinterbleibt nach dem Abdampfen des Äthers als gelbrot gefärbte krystallinische Masse, die wiederholt mit Petroläther verrieben wird, bis dieser farblos abläuft. Das Produkt wird so in nahezu farblosen Krystallen erhalten; Ausbeute: 15 g. Aus Methylalkohol kurze Stäbchen; Schmp. 98°. Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Eisessig. Sie bildet sehr leicht unterkühlte Schmelzen und fällt aus Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff ölig aus. In unreinem Zustande färbt sie sich an der Luft rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine orangerote Lösung.

$C_{22}H_{19}O_2N$. Ber. C 80.2, H 5.8, N 4.2.
Gef. » 80.1, 80.0, » 5.9, 5.6, » 4.4, 4.3.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 329. Gef. 340.

Methoxylbestimmung. Ber. CH_3 9.1. Gef. CH_3 8.6.

Durch Umsetzung von *p*-Dianisyl-phenyl-chlor-methan[1]) mit der vierfachen Menge Quecksilbercyanid bei 150° konnte eine sehr kleine Menge desselben Nitrils erhalten werden.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150°, bei zweitägigem Kochen mit Salzsäure wird das Nitril kaum angegriffen. Schmelzendes Kaliumhydroxyd spaltet es zum Teil in Benzoesäure, Anissäure und Ammoniak. Mit rauchender Salzsäure bei 200° entstehen Phenol, Anissäure, Ammoniak und ein roter, alkalilöslicher, amorpher Farbstoff. Sehr beständig ist das Nitril gegen Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig.

Durch Natrium und Alkohol erfolgt leicht Spaltung in Cyannatrium und Dianisyl-phenyl-methan. Man gibt allmählich 8 g Natrium zu einer Lösung von 5 g Nitril in 100 ccm Alkohol. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdampfen des Alkohols scheiden

[1]) von Baeyer und Villiger, B. **36**, 2787 [1903].

sich weiße Flocken ab. Das Rohprodukt wird, falls es noch stickstoffhaltig ist, nochmals mit Natrium und Alkohol reduziert. Das Dianisyl-phenyl-methan krystallisiert auf Zusatz von Methylalkohol zur Lösung in wenig Chloroform in langen, weißen Nadeln aus; Schmp. 100°[1]).

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.9, H 6.9.
Gef. » 82.5, » 6.6.

Durch Mischprobe wurde es identifiziert mit dem aus Benzaldehyd und Anisol von A. von Baeyer und Villiger[2]) dargestellten Di-*p*-anisyl-phenyl-methan.

p-Dioxy-triphenyl-acetonitril.

Durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure oder weniger leicht mit Bromwasserstoffsäure kann man die beiden Methyle aus dem Dianisylphenylacetonitril herausnehmeu, ohne daß eine weitgehende Verseifung des Nitrils eintritt.

Man erhitzt eine Mischung von 6 g des bei 96—98° schmelzenden Nitrils mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Sobald größere Mengen von Krystallen sich in der noch heißen Flüssigkeit auszuscheiden beginnen, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und filtriert die Krystalle ab. Den Rest des gebildeten Dioxynitrils entzieht man der wäßrigen Lösung mit Äther. Man entfernt das Jod durch Waschen mit schwefliger Säure und gewinnt das Nitril als farbloses, im Exsiccator rasch erstarrendes Öl. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, etwas löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther und Benzol. Zur Reindarstellung kocht man die rohe Verbindung mehrmals mit Benzol aus und krystallisiert sie aus einem Gemisch von Äther und Ligroin um. Schmp. 202°; farblose, sechsseitige Blättchen. Ausbeute: 4 g.

Die Verbindung löst sich in heißer verdünnter Natronlange auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Wenig löslich ist sie in kalter Sodalösung oder Ammoniumcarbonatlösung. Mit Eisenchlorid gibt eine konzentrierte weingeistige Lösung eine schwach braunrote Färbung; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung. Beim Kochen mit Natrium und Alkohol bildet sich Cyannatrium.

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber C 79.7, H 5.0, C 4.7.
Gef. » 79.6, 79.4, » 5.1, 5.2, » 4.8.

Mol.-Gew. in Phenollösung. Ber. 301. Gef. 270.

---

[1]) Wahrscheinlich enthält das Präparat etwas Diäthoxy-triphenylmethan.
[2]) B. **35**, 1200 [1902].

Durch Methylierung des Dioxynitrils (2 g) in Alkalilauge mit 2 ccm Dimethylsulfat entsteht das ursprüngliche Dianisyl-phenyl-acetonitril; Schmp. 97°; aus Methylalkohol farblose, zu Sternen angeordnete Stäbchen.

Methoxylbestimmung. Ber. CH_3 9.1. Gef. CH_3 9.8.

Durch Acetylierung von 0.5 g Dioxynitril mit 4 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat unter einstündigem Kochen entsteht nach Abscheidung mit Wasser und nach dem Waschen mit Sodalösung das Diacetylderivat; nach dem Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit wenig Wasser farblose Blättchen (anscheinend trikline Tafeln); Schmp. 130°.

$C_{24}H_{19}O_4N$. Ber. C 74.8, H 4.9.
Gef. » 74.6, » 5.2.

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 385. Gef. 378.

Überführung des Dianisyl-phenyl-acetonitrils in *p*-Oxy-diphenyl-essigsäure.

10 g Dianisylnitril wurden mit 30 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2.0) und mit 2 g rotem Phosphor am Rückflußkühler gekocht. Überhitzung der Wände des Kochkolbens ist zu vermeiden. Zuerst scheiden sich Krystalle des bei 202° schmelzenden Dioxytriphenyl-acetonitrils ab; dann verschwinden diese nach 2—3-tägigem, lebhaftem Sieden. Beim Abkühlen und mehrstündigen Stehen scheiden sich weiße Krystalle von Oxydiphenylessigsäure ab, welche man mit dem roten Phosphor abfiltriert. Man schüttelt sowohl das Filtrat wie den Phosphor mit Äther aus, wäscht die ätherischen Lösungen mit schwefliger Säure und gewinnt beim Abdunsten des Äthers eine Krystallisation von 6 g Oxydiphenyl-essigsäure, welcher Phenol und ein wenig Dioxytriphenyl-acetonitril beigemischt ist. Durch Auflösen in kalter verdünnter Sodalösung, Filtrieren vom ungelösten Dioxynitril und Wiederabscheidung mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte kann man die Carbonsäure reinigen und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

Farblose, prismatische Krystalle, frei von Stickstoff; Schmp. 172—173°. Die Jodwasserstoffsäure, welche zum Kochen gedient hatte, enthielt Ammoniak.

0.56 g Sbst.: 0.129 g Chlorammonium.

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.7, H 5.3.
Gef. » 73.5, » 5.3.

Äquiv.-Gew. Ber. 228. Titriert 227 und 221.

Zum Vergleich haben wir Oxydiphenyl-essigsäure nach Bistrzycki und Flatau[1]) aus Mandelsäure, Phenol und Schwefelsäure dargestellt und mit unserer Säure verglichen; beide Säuren waren identisch. Ebenso wurden die Ester (durch Mischprobe) identifiziert, von denen der Methylester ölig ausfällt, während der Äthylester der Oxydiphenylessigsäure, dargestellt durch einhalbstündiges Kochen von 0.5 g Säure mit 4 ccm absolutem Alkohol und 0.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, sehr bald krystallinisch erstarrt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden kann; sternförmig geordnete Prismen; Schmp. 92°.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.0, H 6.3,
Gef. » 74.9, » 6.4,

Mol.-Gew. in Benzollösung. Ber. 256. Gef. 268.

p-Methoxy-benzoylcyanid und Benzol.

p-Anisyl-diphenyl-acetonitril.

Aus 12 g Anisoylcyanid, 40 g Benzol und 25 g Aluminiumchlorid erhält man nach dem Vermischen bei 0° und nach 2-tägigem Stehen aus dem Ätherauszug ein gelbrotes Öl, das bald krystallinisch erstarrt; farblose Tafeln nach dem Waschen mit Petroläther; weiße Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 137°; Ausbeute 6.5 g. Die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure ist violett.

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. C 84.3, H 5.7, N 4.7.
Gef. » 84.0, 84.2, » 5.8, 5.7, » 4.9, 4.8.

Mol.-Gew. in Benzol-Lösung. Ber. 299. Gef. 285.
Methoxylbestimmung. Ber. CH_3 5.0. Gef. CH_3 4.5.

Das Nitril gibt beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol Cyannatrium.

Benzoylcyanid und Phenetol.

Di-*p*-phenetyl-phenyl-acetonitril.

Aus 10 g Benzoylcyanid, 20 g Phenetol in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 25 g Aluminiumchlorid entstanden 14 g der aus Alkohol in kurzen zugespitzten Prismen krystallisierenden Verbindung; Schmp. 120°; orangerote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure; gibt mit Natrium und Alkohol Cyannatrium.

$C_{24}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.7, H 6.4, N 3.9.
Gef. » 80.6, » 6.6, » 4.1.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure gehen aus dem Nitril dieselben Spaltungsprodukte hervor, wie aus dem Dianisyl-phenyl-aceto-

[1]) B. 30, 125 [1896]; Simonis, B. 31, 2812 [1897].

nitril: das bei 202° schmelzende Dioxytriphenyl-acetonitril und *p*-Oxy-diphenyl-essigsäure.

VI. Einwirkung von Dicyan auf schweflige Säure.

Th. Wallis[1]) hat auf meine Veranlassung zu entscheiden versucht, ob bei der Synthese von Blausäure aus den Elementen durch Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über den elektrischen Flammbogen zwischen Kohlenelektroden[2]) als primäres Reaktionsprodukt Dicyan entsteht, das dann mit Wasserstoff Blausäure gibt, oder ob die letztere aus Acetylen und Stickstoff hervorgeht. Hierbei mußte Dicyan neben Cyanwasserstoff nachgewiesen und bestimmt werden, und wir stellten uns die Aufgabe, Dicyan mit schwefliger Säure oder mit Thiosulfat in dem Gemenge zu titrieren, etwa so wie Jod neben Jodwasserstoff.

Die Versuche mit Thiosulfat haben wir bald aufgegeben, denn das Dicyan wird durch das Alkali der Thiosulfatlösung sehr rasch unter Gelb- oder Braunfärbung zersetzt.

Auch mit schwefliger Säure ergab sich kein brauchbares Titrationsverfahren, denn anfangs ist eine Reaktion nicht nachzuweisen. Die Lösungen bleiben farblos und bewahren während $^1/_2$-stündigen Stehens bei Zimmertemperatur ihren Gehalt an schwefliger Säure. Allmählich aber, nach 2—3 Stunden, beobachtet man eine Änderung: das Dicyan verwandelt sich in Blausäure und die schweflige Säure in Schwefelsäure.

Wir haben gefunden, daß die Reaktion bei Ausschluß von Luftsauerstoff nach der Gleichung verläuft:

$$(CN)_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,HCN + H_2SO_4.$$

Man findet ziemlich genau den der gebildeten Blausäure entsprechenden Verlust an schwefliger Säure, wenn man äquivalente Mengen Dicyan und schweflige Säure in 0.1—0.2-proz. wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammenbringt. Der Gehalt des angewandten Dicyan-Wassers wurde durch Einfließen des Wassers in überschüssige reine Natronlauge und durch Ausfällung der entstandenen, $^1/_2$ Mol. Dicyan entsprechenden Blausäure als Cyansilber in salpetersaurer

[1]) A. **345**, 353 [1906].

[2]) Ein noch wenig bekannter Vorlesungsversuch. Man benutzt den gleichen Apparat wie bei der Acetylen-Synthese nach Berthelot, doch leitet man außer Wasserstoff aus einem zweiten Gasometer gleichzeitig Stickstoff zum Flammbogen. Die entströmende Blausäure enthält kein Dicyan; sie wird in reiner Natronlauge aufgefangen und als Berliner Blau oder als Cyansilber nachgewiesen. Die Blausäure bildet sich durch Einwirkung von Stickstoff auf primär entstehendes Acetylen und nicht aus Dicyan und Wasserstoff.

Lösung bestimmt. Die Blausäure ermittelt man neben Dicyan durch direkte Ausfällung in salpetersaurer Lösung mit Silbernitratlösung; reines Dicyan-Wasser gibt damit keine Fällung oder Trübung. Die schweflige Säure wurde mit Jodlösung titriert.

	% $(CN)_2$ reduziert zu 2 HCN	% H_2SO_3 oxydiert zu H_2SO_4
nach 2 Tagen	9.3	9.2
» 5 »	12.6	13.1
» 7 »	15.0	17.5

Man erkennt an den Zahlen, daß sich nach längerem Stehen Abweichungen zeigen, die nur zum Teil auf Verluste an schwefliger Säure zurückzuführen sind. Auch Änderungen der Reaktionsbedingungen ergaben Differenzen.

Läßt man einen großen Überschuß von Dicyan auf eine bestimmte kleinere Menge schwefliger Säure einwirken, so sind nach 4—5 Tagen im verschlossenen Gefäß 94 % der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert; umgekehrt dagegen, wenn eine kleine Menge Dicyan einem großen Überschuß von Schwefeldioxyd gegenübersteht, sind nur 23 % des Dicyans im Maximum nach 7—8 Tagen als Cyansilber in salpetersaurer Lösung direkt ausfällbar. Diese Abweichung deutet auf Nebenreaktionen hin, bei denen Dicyan und Blausäure andere Umsetzungen erleiden. Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ließen sich deshalb nicht berechnen.

Die Flüssigkeit enthält nach längerem Stehen immer Ammoniumsalz, aber keine Oxalsäure. Niemals färbt sie sich gelb oder braun. Obgleich freie Blausäure und schweflige Säure kaum mit einander reagieren und Blausäure in der sauren Lösung bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam verseift wird (was besondere Versuche ergaben), so ist doch möglich, daß unter den Bedingungen der Blausäurebildung solche Reaktionen eintreten, wie bei der Umsetzung von Cyankalium und schwefliger Säure [1]).

Die neue Reaktion ist neben der Wöhlerschen Reaktion des Dicyans mit Alkalilauge das einfachste Beispiel für den Vergleich der Halogene mit dem Dicyan als Oxydationsmittel. Jene Umsetzungsgleichung gilt ebenso für das Verhalten von Chlor, Brom und Jod gegen schweflige Säure, doch mit dem Unterschiede, daß die Reaktion bei den Halogenen äußerst schnell, beim Dicyan langsam vor sich geht.

[1]) v. Pechmann und Manck, B. 28, 2376 [1895].

319. C. Neuberg und L. Karczag: Die Gärung der Brenztraubensäure und Oxalessigsäure als Vorlesungsversuch.

[Aus d. Chem. Abteil. des Tierphysiol. Instit. d. Kgl. Landw. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1911.)

Unter dem Namen »zuckerfreie Gärungen« haben Neuberg und Mitarbeiter[1]) die merkwürdige Erscheinung beschrieben, daß eine ganze Reihe nicht zu den Zuckern gehöriger Substanzen mit Hefe in lebhafte »Gärung« geraten. Es ist uns jetzt gelungen, solch einfache Versuchsbedingungen festzustellen, daß man das eigentümliche Phänomen im Laufe einer Vorlesung bequem einem größeren Kreise zeigen kann.

Am schönsten verläuft das Experiment mit Brenztraubensäure und Oxalessigsäure.

In mehr als 100 Einzelversuchen haben wir folgende Arbeitsweise bewährt gefunden.

Man stellt 1-proz. Lösungen von Brenztraubensäure und Oxalessigsäure her. In einem Reagensglase werden etwa 12 ccm einer solchen 1-proz. Lösung mit 2 g Hefe gründlich durchgeschüttelt und sofort in eines der üblichen Gärungsröhren nach Schrötter gefüllt, deren lange Schenkel ca. 10 ccm fassen. Damit ein stärkeres Zurücksinken der Hefe in den offenen kurzen Schenkel vermieden wird, empfiehlt sich, einige Tropfen Quecksilber als Sperrflüssigkeit einzufüllen. Zur Kontrolle wird ein Versuch mit Hefe in Leitungswasser oder in *m*-Chlornatrium-Lösung angesetzt. Sehr instruktiv ist es auch, gleichzeitig eine Gärprobe mit 1-proz. Traubenzuckerlösung vorzunehmen. Sämtliche Gärröhrchen, deren Füllung keine 5 Minuten in Anspruch nimmt, werden alsdann am offenen Schenkel mit einem aufwärts ragenden Glasrohr durch Schlauchverbindung versehen und alle gleichzeitig in ein breites Becherglas versenkt, das mit Wasser von 38—40° gefüllt ist. Die erwähnten, am offenen Schenkel angebrachten Glasröhren müssen über die Wasseroberfläche reichen. Mit einem Sparbrenner kann man leicht die Temperatur von 38—40° erhalten.

Nach 5 Minuten bemerkt man in den Röhrchen mit Brenztraubensäure, Oxalessigsäure und Traubenzucker lebhafte Entwicklung kleiner Gasblasen. Nach 20—25 Minuten ist das Röhrchen mit Brenztraubensäure zu ca. $^3/_4$, das mit Oxalessigsäure etwa zur Hälfte ausgegoren. Die Kontrollprobe mit Traubenzuckerlösung lehrt, daß die Gärung

[1]) C. Neuberg, Sitzungsber. d. Physiolog. Ges. vom 20. Januar 1911; C. Neuberg und A. Hildesheimer, Bio. Z. **31**, 170 [1911]; C. Neuberg und L. Tir, Bio. Z. **32**, 323 [1911].

von Brenztraubensäure eine sehr schnelle und recht beträchtliche ist und nicht hinter der von Glucose zurückbleibt, während die von Oxalessigsäure etwas schwächer verläuft. In dem Röhrchen mit Hefe und Wasser oder *m*-Chlornatrium-Lösung findet man lediglich die obligate Luftblase, herrührend von der in der Hefe eingeschlossenen Luft.

Natürlich kann man den ganzen Gärungsvorgang im Projektionsbilde beobachten, da das Becherglas mit den darin versenkten Gärröhrchen ja völlig durchsichtig ist. Man sieht dann die Gasentwicklung in den gärenden Flüssigkeiten besonders schön.

Füllt man die Röhrchen mit Brenztraubensäure und Oxalessigsäure allein bezw. mit diesen Substanzen und aufgekochter Hefe, so tritt nicht die geringste Gasentwicklung ein[1]). Dadurch ist der Vorgang als eine Wirkung der Hefe gekennzeichnet. Wie in den früheren Mitteilungen[2]) bereits dargetan ist, läßt sich der Prozeß vom Leben der Hefe trennen. Es handelt sich demnach um einen echten enzymatischen Vorgang.

Die Spaltprodukte, die das Ferment aus Brenztraubensäure und Oxalessigsäure erzeugt, lassen sich nach 20 Minuten mit voller Deutlichkeit nachweisen. Man nimmt die Gärröhrchen aus dem Becherglase und entfernt das aufgesetzte Glasrohr vom offenen Schenkel. Die im letzten angesammelte Flüssigkeit saugt man mit einer Pipette auf und gewahrt dabei bereits starken Aldehydgeruch. Zum Nachweis des entstandenen Acetaldehyds kann man die kleine, durch Hefe getrübte Flüssigkeitsmenge nach Zusatz von 5 ccm Wasser aus einem Kölbchen destillieren. In der übergegangenen, intensiv nach Acetaldehyd riechenden Flüssigkeit kann man letzteren mit allen bekannten Reaktionen nachweisen, oft sogar mit einer klar filtrierten Lösung von essigsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin als krystallinisches Derivat isolieren. Noch einfacher ist es, das dem offenen Schenkel entnommene Gärgut mit 5 ccm Wasser zu verdünnen, mit 2 ccm kolloidalem Eisenhydroxyd zu klären und zu filtrieren. In der farblosen Flüssigkeit erhält man dann eine enorme Acetaldehyd-Reaktion nach Rimini, d. h. auf Zusatz einiger Tropfen kalt gesättigter Nitroprussidnatrium-Lösung und von etwas 5-proz. Diäthylamin eine intensive Blaufärbung. Die Reaktion ist streng beweisend für Acetaldehyd.

---

[1]) Die völlige Beständigkeit der Brenztraubensäure ist bekannt, aber auch Oxalessigsäure liefert unter den angegebenen Bedingungen keine Spur Gas. Benutzt wurde die bei 152⁰ schmelzende Modifikation, die als Oxymaleinsäure, $\begin{matrix} CH - COOH \\ \ddot{C}(OH).COOH \end{matrix}$, aufzufassen ist.

[2]) Neuberg und Mitarbeiter, l. c.

Das zweite, von der Hefe erzeugte Reaktionsprodukt ist das im geschlossenen Schenkel der Gärröhrchen angesammelte Gas. Dasselbe ist reines Kohlendioxyd. Bringt man in den langen Schenkel etwas Kalilauge, so wird das Gas heftig und vollständig absorbiert (bis auf ein minimales, aus Luft bestehendes Bläschen).

Es handelt sich um die Wirkung eines bisher unbekannten Enzyms, das Kohlensäure abspaltet und von uns Carboxylase genannt werden soll[3]).

Die Wirkung der Carboxylase besteht in einer Zerlegung der Brenztraubensäure und Oxalessigsäure in Acetaldehyd und Kohlendioxyd:

$$\text{I. } CH_3.CO.COOH = CO_2 + CH_3.COH.$$
$$\text{II. } COOH.CH_2.CO.COOH = 2\,CO_2 + CH_3.COH.$$

Es handelt sich hier um den ersten Fall einer wirklichen enzymatischen Kohlensäure-Abspaltung aus Carbonsäuren. Höchst bemerkenswert ist auch die Bildung eines starken Protoplasmagiftes wie Acetaldehyd als Hauptreaktion durch die Hefe.

Läßt man die Carboxylase statt auf die freien Säuren auf ihre Alkalisalze wirken, so entsteht ein stark alkalisch reagierendes Gemisch, indem ein Teil der erzeugten Kohlensäure als Alkalicarbonat auftritt, z. B.:

$$2\,CH_3.CO.COOK + H_2O = 2\,CH_3.COH + K_2CO_3 + CO_2.$$

Der Aldehyd wird dabei natürlich größtenteils kondensiert. Die enzymatische Bildung von Alkali aus Neutralsalzen ist ein biologisch recht interessanter Vorgang.

Die Carboxylase haben wir in jeder bisher untersuchten Heferasse angetroffen. Für die Demonstration innerhalb kurzer Zeit eignet sich besonders die gärkräftige Reinzuchthefe D des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin; aber auch gewöhnliche Preßhefe wirkt ebenso, wenn auch innerhalb $^1/_2$ Stunde nur ungefähr halb so stark.

---

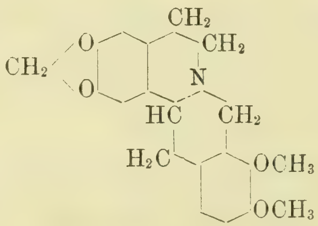
[3]) Bezüglich aller Einzelheiten verweisen wir auf unsere spätere ausführliche Mitteilung in der Biochemischen Zeitschrift.

320. Amé Pictet und Alfons Gams: Synthese des Berberins.

(Eingegangen am 4. August 1911.)

Vor kurzem[1]) haben wir über eine Synthese des Oxyberberins berichtet und hinzugefügt, daß es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen war, dieses in Berberin überzuführen. Seitdem haben wir weitere Versuche angestellt, um auf andere Weise zum Berberin zu gelangen. Dieselben haben uns zum gewünschten Ziele geführt.

Wir schlugen diesmal den Weg über das Tetrahydro-berberin ein. Bekanntlich ist diese Base bereits im Jahre 1863 durch Hydrierung des Berberins mittels Zink und Schwefelsäure von Hlasiwetz und Gilm[2]) erhalten worden, welche zugleich ihre Rückverwandlung in Berberin durch schwache Oxydationsmittel beobachteten. Diese Angaben sind später von mehreren Forschern bestätigt worden. Aus den Arbeiten von Perkin jun., Gadamer und Faltis über die Konstitution des Berberins, folgt für das Hydroberberin nachstehende Formel:



Es ist uns gelungen, diesen Körper aus Homopiperonyl-amin, Homoveratrumsäure und Methylal aufzubauen, mit Hilfe der vier folgenden Reaktionen:

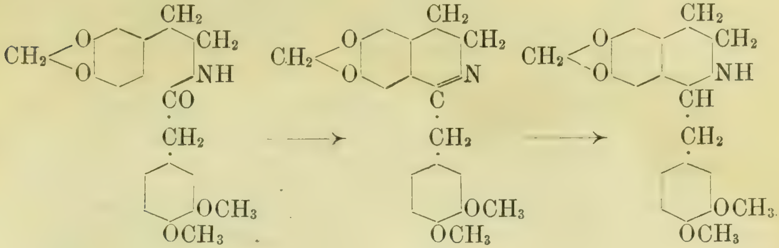
1. Kondensation von Homopiperonyl-amin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.NH_2$, mit Homoveratrumsäurechlorid, $(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2.COCl$, zu Homoveratroyl-homopiperonylamin (I).

2. Behandlung desselben in kochender Xylollösung mit Phosphorpentoxyd, wobei unter Austritt eines Moleküls Wasser die dihydrierte Isochinolinbase II. entsteht.

---

[1]) B. 44, 2036 [1911]. [2]) A. Suppl. 2, 191 [1863].

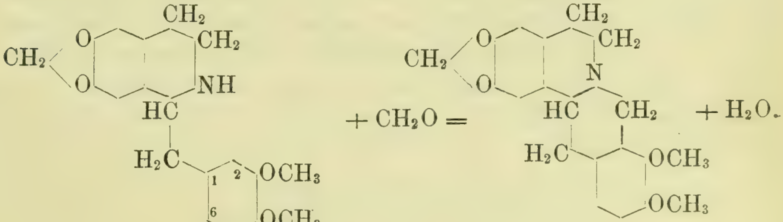
3. Reduktion dieser Base mittels Zinn und Salzsäure zu Veratryl-norhydrohydrastinin (III).



I. II. III.

4. Letztere Verbindung stellt nun, nicht nur in der Piperonyl-, sondern auch in der Veratryl-Hälfte ihres Moleküls, ein substituiertes ω-Phenyläthylamin dar. Es war daher zu erwarten, daß sie in ihrer Veratrylhälfte in derselben Weise wie die anderen, kürzlich von A. Pictet und Th. Spengler[1]) untersuchten Phenyläthylaminderivate mit Methylal reagieren würde unter Bildung eines zweiten Tetrahydro-isochinolinringes.

Dies ist in der Tat der Fall. Läßt man auf die erwärmte, salzsaure Lösung des Veratryl-norhydrohydrastinins Methylal einwirken, so bildet sich gemäß folgender Gleichung Tetrahydro-berberin:



IV.

Es ist überraschend, daß die Methylengruppe des Methylals in Stellung 2 und nicht 6 des Veratrylringes eingreift. Wir erwarteten eigentlich, durch vorstehende Reaktion zu einem Tetrahydro-*iso*-berberin zu gelangen. Die Identität des erhaltenen Produktes mit Tetrahydroberberin unterliegt aber, wie unten gezeigt wird, keinem Zweifel, und da die Stellung der Methoxyle im Hydroberberin durch die Arbeiten von Faltis[2]) über Oxyberberin und durch unsere Synthese desselben (l. c.) mit absoluter Sicherheit festgestellt worden ist, so

[1]) B. 44, 2030 [1911]. [2]) M. 31, 557 [1910].

folgt, daß die Kondensation mit Methylal tatsächlich gemäß obigem Schema stattfindet.

Dies bildet das erste Beispiel des Überganges eines Alkaloids der Papaveringruppe in ein solches der Berberingruppe — ein Vorgang, der sich möglicherweise auch in der Pflanze unter dem Einflusse des Formaldehyds abspielt.

Die Synthese des Tetrahydroberberins hat diejenige des Berberins zur Folge, da, wie oben erwähnt, erstere Base durch Oxydation bereits in die zweite übergeführt worden ist. Wir haben dennoch unsere synthetische Hydrobase der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel unterworfen, und die vollkommene Identität der dabei erhaltenen Produkte mit den entsprechenden Salzen resp. Derivaten aus natürlichem Berberin konstatieren können.

Experimentelles.

Homoveratroyl-homopiperonylamin (Formel I, S. 2481).

6 g wasserfreie Homoveratrumsäure, in Chloroform gelöst, werden mit 6 g gepulvertem Phosphorpentachlorid in der Kälte versetzt und nach beendigter Reaktion das Chloroform und das gebildete Phosphoroxychlorid unter vermindertem Drucke abdestilliert. Das zurückbleibende, flüssige Homoveratrumsäurechlorid wird mit einer wäßrigen Lösung von 6 g Homopiperonylamin-chlorhydrat und Kalilauge in geringem Überschusse kräftig geschüttelt. Es scheidet sich alsbald ein gelbliches, krystallinisches Pulver aus, das aus wenig Alkohol oder viel Xylol umkrystallisiert wird. Der so gereinigte Körper bildet lange, farblose Nadeln, die bei 136° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Ausbeute 9 g.

0.1411 g Sbst.: 0.3435 g CO_2, 0.0788 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_5$. Ber. C 66.47, H 6.12.
Gef. » 66.39, » 6.21.

1-Veratryl-6.7-methylendioxy-3.4-dihydro-isochinolin (Formel II, S. 2481).

3 g Homoveratroyl-homopiperonylamin werden in 20 g kochendem Xylol gelöst und während einer halben Stunde mit 6—8 g Phosphorpentoxyd zum Sieden erhitzt. Das Xylol wird abgegossen und die zurückbleibende halbflüssige Masse vorsichtig mit Wasser und dann mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Die dabei abgeschiedene Base, mit Äther extrahiert, erstarrt im Exsiccator zu einer amorphen Masse vom Schmp. 68—70°. Diese ist in Wasser unlöslich, in Äther mäßig

löslich, wird aber von Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sehr leicht aufgenommen. Ausbeute 1 g.

0.1411 g Sbst.: 0.3623 g CO_2, 0.0761 g H_2O.

$C_{19}H_{19}NO_4$. Ber. C 70.15, H 5.85.
Gef. » 70.03, » 5.99.

Die Base, sowie deren Salze, konnten aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden. Das Chlorhydrat bildet ein weißes, amorphes Pulver, daß bei 148—151° unter Zersetzung schmilzt.

Die freie Base hat dieselbe Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_4$, wie das 1885 neben Berberin in Nandina domestica von J. F. Eykman[1]) entdeckte Nandinin. Letzteres wird ebenfalls als eine amorphe Substanz beschrieben, deren Salze auch nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden konnten. Diese Eigenschaften ließen die Möglichkeit der Identität der beiden Körper vermuten. Hr. Prof. Eykman hatte die Freundlichkeit, auf unsere Bitte uns eine Probe seines Alkaloids zu übermitteln, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen. Der Vergleich zeigte, daß Identität nicht vorliegt. Während Nandinin in kalter, konzentrierter Schwefelsäure sich mit violetter Farbe löst, die auf Zusatz von Salpetersäure in Blau umschlägt, ist die Lösung unserer Base in Schwefelsäure gelb und wird erst beim Erwärmen violett (wie beim Papaverin); durch Zusatz von Salpetersäure in der Kälte tritt keine Veränderung ein. Andere Farbenreaktionen sind ebenfalls verschieden. Der Hauptunterschied besteht aber darin, daß das Nandinin in überschüssigem Alkali löslich ist, während unser Körper darin vollständig ungelöst bleibt.

Veratryl-norhydrohydrastinin (Formel III, S. 2481).

Es wird erhalten durch Reduktion der Dihydrobase mittels Zinn und konzentrierter Salzsäure. Aus der sauren Lösung scheidet sich das Zinndoppelsalz der Tetrahydrobase als gelbliches Krystallpulver aus. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Chlorhydrat, aus welchem die freie Base durch Fällen mit Alkali und Extrahieren mit viel Äther gewonnen wird. Nach Krystallisation aus Alkohol bildet dieselbe kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 208—210°.

0.1410 g Sbst.: 0.3609 g CO_2, 0.0825 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_4$. Ber. C 69.73, H 6.42.
Gef. » 69.81, » 6.50.

Das Veratryl-norhydrohydrastinin ist in Alkohol und namentlich in Chloroform leicht löslich. Von Äther wird es nur mäßig, von Wasser

[1]) R. 3, 196 [1885].

und Petroläther fast nicht aufgenommen. Es schmeckt intensiv bitter. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braun, wird aber bald in der Kälte violett. Fröhdes Reagens gibt dieselben Färbungen. Mit Mandelins Reagens tritt zuerst eine Lilafärbung ein, die nach einander in Purpur, Braun und Braungelb umschlägt.

Die Salze sind schwer zu krystallisieren und zersetzen sich beim Erhitzen, ohne bestimmte Schmelzpunkte zu zeigen.

Chlorhydrat: Farblose, kleine Prismen (aus Äther-Alkohol), die sich von 250° an zersetzen. Gibt mit Natriumnitrit ein festes Nitrosamin, welches die Liebermannsche Reaktion in intensiver Weise zeigt. Pikrat: Gelbes Krystallpulver, in Alkohol schwer löslich. Platinsalz: Gelbes Krystallpulver. Bichromat: Kleine, rote Nadeln.

Tetrahydro-berberin (Formel IV S. 2481).

2 g salzsaures Veratryl-norhydrohydrastinin werden während 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 2—3 g Methylal erwärmt und hiernach zur Trockne verdampft. Man extrahiert den Rückstand mit heißem Wasser und filtriert von ungelöst bleibenden Verunreinigungen ab. Das Filtrat wird mit Kaliumcarbonat versetzt und der entstandene weiße Niederschlag aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose, kurze Prismen, die bei 168° schmelzen. Ausbeute 0.7 g.

0.1024 g Sbst.: 0.2651 g CO_2, 0.0573 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 4.0 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{20}H_{21}NO_4$. Ber. C 70.79, H 6.19, N 4.13.
Gef. » 70.61, » 6.22, » 4.31.

Die Identität der so erhaltenen Base mit dem Tetrahydroberberin, das wir zum Vergleich aus Berberinsulfat durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nach den Angaben von Faltis (l. c.) bereiteten, geht aus Folgendem hervor.

Den Schmelzpunkt des Hydroberberins aus Berberin fanden wir bei 167.5° (Faltis gibt 167.5—168.5° an). Die synthetische Base schmilzt, wie oben angegeben, bei 168°, das Gemisch beider bei 168°.

Tetrahydroberberin aus Berberin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber (nicht gelbgrüner) Farbe. Beim Erwärmen wird die Lösung braunrot. Mit den meisten Alkaloid-Reagenzien gibt es keine charakteristischen Färbungen. Nur Mandelins Reagens erzeugt eine schwach braune Färbung, die an der Luft allmählich in ein schönes Rosa übergeht. Synthetisches Tetrahydroberberin verhält sich in allen diesen Punkten absolut identisch.

Die Chlorhydrate der beiden Basen fallen aus Äther-Alkohol gallertartig aus und verwandeln sich nach und nach in ein weißes Krystallpulver.

Schmelzpunkt des »natürlichen« Salzes	212°	(unter Zersetzung).	
» » synthetischen »	213—214°	»	»
» ihres Gemisches	212—214°	»	»

Die Pikrate bilden gelbe, flache Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzpunkt des natürlichen Pikrats	193°	unter Zersetzung.	
» » synthetischen »	192°	»	»
» ihres Gemisches	192°	»	»

Durch Erwärmen der beiden Basen mit Jodmethyl bezw. Jodäthyl in Xylollösung bei 100° stellten wir ihre Jodmethylate und Jodäthylate (blaßgelbe Krystalle aus warmem Xylol) dar.

Schmelzpunkt des Jodmethylats der natürlichen Base	233—236°
» » » » synthetischen »	234—236°
Mischprobe	234—236°
Schmelzpunkt des Jodäthylats der natürlichen Base	225—228°
» » » » synthetischen »	226—228°
Mischprobe	226—227°

Berberin.

Gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung und gegen verdünnte Salpetersäure verhält sich das synthetische Tetrahydroberberin genau so wie das »natürliche«, indem es in das gelbe Bromhydrat bezw. Nitrat des Berberins übergeht. Aus diesen haben wir eine Reihe anderer Salze (Jodhydrat, Chlorhydrat, Bichromat, Pikrat) dargestellt und mit den entsprechenden Salzen aus natürlichem Berberin verglichen. Dabei konnte kein Unterschied wahrgenommen werden. Leider zersetzen sich die meisten dieser Salze beim Erhitzen, so daß die Identität durch Schmelzpunktbestimmungen hier nicht festgestellt werden kann. Eine Ausnahme bildet jedoch das Pikrat (rotgelbe, flache Nadeln aus Alkohol), für welches wir folgende Schmelzpunkte beobachteten:

Schmelzpunkt des Pikrats aus natürlichem Berberin	239°
» » » » synthetischem »	239—240°
Mischprobe	239—240°

Mit dem synthetischen Produkt konnten wir außerdem alle charakteristischen Reaktionen des Berberins: Rotfärbung durch Chlorwasser, Bildung eines braunen Perjodids durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, krystallinische Verbindung mit Aceton usw. erzeugen. Endlich gab uns das Bromhydrat, kurze Zeit mit Natronlauge erwärmt, das in Wasser und Säuren unlösliche Oxyberberin mit dem richtigen Schmp. 199°.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

321. Amé Pictet und Louis Ramseyer: Über einen Bestandteil der Steinkohle.

(Eingegangen am 4. August 1911.)

Unsere chemischen Kenntnisse der fossilen Brennstoffe sind bis jetzt insofern mangelhaft geblieben, als sie sich fast ausschließlich auf die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Kohlenarten, sowie auf die Produkte ihrer trocknen Destillation beziehen. Über die Natur der einzelnen Bestandteile dieser Brennstoffe sind wir aber so gut wie gar nicht unterrichtet. Zwar haben einige Forscher durch Behandlung der Stein- oder Braunkohle mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln Extrakte erhalten, die ihren Reaktionen nach anscheinend Körper der aromatischen Reihe enthielten; es ist aber nie gelungen, irgend welche definierte Verbindungen daraus zu isolieren und deren Konstitution festzustellen. So lange hier keine Resultate vorliegen, ist es auch nicht möglich, in die beiden technisch und wissenschaftlich wichtigen Fragen der Entstehung fossiler Kohlen aus pflanzlichen Stoffen und den Reaktionen, die bei ihrer trocknen Destillation stattfinden, einiges Licht zu bringen.

Diese Betrachtungen haben uns bewogen, das Studium der Steinkohle von diesem Gesichtspunkte aus wieder aufzunehmen, und im Folgenden teilen wir das erste Resultat unserer Untersuchung mit.

Zwei Methoden schienen uns dazu geeignet, aus der Steinkohle definierte Verbindungen zu gewinnen. Die erste ist die oben erwähnte Extraktion mit organischen Solvenzien. Die zweite, die unseres Wissens noch nie angewandt worden ist, beruht auf der Destillation unter vermindertem Drucke bei möglichst niedriger Temperatur, wobei man hoffen durfte, gewisse flüchtige Bestandteile unverändert zu isolieren.

Wir haben uns beider Methoden bedient, und zwar mit gleich gutem Resultate. Zur Untersuchung kam eine französische, fette Gaskohle aus Montrambert (Loire).

Extraktion der Steinkohle mit Benzol.

Frühere Beobachtungen haben gelehrt, daß die Steinkohle fast nichts an Säuren und Alkalien und wenig an neutrale organische Lösungsmittel (Alkohole, Schwefelkohlenstoff, Äther, Ligroin usw.) abgibt. Nach Bedson[1]) wäre Pyridin das beste Extraktionsmittel. Nach einigen Vorversuchen, die im allgemeinen die vorliegenden Angaben bestätigten, haben wir dennoch das Pyridin, das anderweitige

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **27**, 147 [1908].

Nachteile mit sich bringt, vorläufig nicht gewählt und uns für das Benzol entschieden, welches zwar nur eine kleine Menge Substanz aufnimmt, dieselbe aber in verhältnismäßig reinem Zustande hinterläßt.

248 kg fein gepulverte Kohle wurden, teils im Laboratorium, teils in einer hiesigen Fabrik, mit annähernd demselben Gewichte kochendem Benzol in einem geräumigen Soxhletschen Apparat extrahiert. Die gewonnenen dunkelbraunen Lösungen wurden zuerst mit verdünnter Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Es wurden aber so nur minimale Mengen phenolartiger resp. basischer Produkte entfernt, die wir nicht weiter untersuchten. Durch nachheriges Abdestillieren des Benzols bekamen wir 244 g eines braunen, neutralen, ziemlich leichtflüssigen Öles. Dieses wurde der Destillation unter vermindertem Drucke (10 mm) unterworfen. Es fing bei 110° zu sieden an; von da stieg das Thermometer ununterbrochen bis 265°. Bei dieser letzten Temperatur waren ca. 60% der ursprünglichen Substanz übergegangen; der Rest erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, kolophoniumartigen Masse.

Das Destillat, welches eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit darstellte, unterwarfen wir, teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Drucke, einer Reihe fraktionierter Destillationen. Wir überzeugten uns aber bald, daß es auf diese Weise nicht möglich war, einigermaßen konstant siedende Fraktionen abzuscheiden. Bei jeder Destillation reicherten sich nämlich die oberen Fraktionen, sowie der nicht flüchtige Rückstand auf Kosten der niederen Fraktionen an. Wir waren also genötigt, die Operationen abzubrechen und uns damit zu begnügen, unser Material in 8 annähernd gleiche Fraktionen zu teilen und jede Fraktion für sich zu untersuchen.

Zuerst wurde konstatiert, daß keine dieser Fraktionen Stickstoff oder Schwefel enthielt. Dagegen waren in allen kleine Mengen Sauerstoff vorhanden: Bei ihrer Elementaranalyse erreichte die Summe der Kohlenstoff- und Wasserstoffprozente niemals den Wert 100, sondern schwankte bei den verschiedenen Fraktionen zwischen 93 und 99%. Das Minus rührte nicht von der Anwesenheit phenolartiger oder saurer Verunreinigungen her, denn eine wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge änderte an den Analysenzahlen nichts. Dagegen beobachteten wir, daß der fehlende Betrag mit der Zeit anwächst: so ergab die Analyse derselben Fraktion 98.77% C+H, zwei Tage später nur noch 98.09. Endlich konnte durch Destillieren der Substanz über metallischem Natrium die Summe auf 99.40 gebracht werden. Doch hatte diese Behandlung das gleichzeitige Verschmieren eines Teils der Substanz zur Folge, so daß sie zur Reinigung des ganzen Materials nicht gebraucht werden konnte.

Aus diesen Tatsachen war der Schluß zu ziehen, daß wir es mit einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen zu tun hatten, die rasch Sauerstoff aus der Luft absorbieren. Eine ähnliche Erscheinung zeigen bekanntlich viele hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Hydrüre des Fluorens und des Naphthalins[1]) usw.

Aus unseren in großer Zahl angestellten Analysen der verschiedenen Fraktionen berechneten wir, nach Abzug der wechselnden Mengen Sauerstoff, das Verhältnis C:H. Dabei kamen wir zu dem Ergebnis, daß dieses Verhältnis in allen Fraktionen dasselbe ist. Es seien in der folgenden Tabelle als Beispiele einige unserer Analysenresultate angegeben:

Nummer der Fraktion	Siedepunkt (10 mm)	Substanz g	CO_2 g	H_2O g	C	H	Summe
1	110–120°	0.1689	0.5528	0.1436	89.26	9.51	98.77
»	»	0.1693	0.5502	0.1432	88.63	9.46	98.09
3	130–145°	0.1755	0.5662	0.1442	88.00	9.19	97.19
»	»	0.1680	0.5449	0.1365	88.46	9.09	97.55
5	155–175°	0.1608	0.4990	0.1266	84.64	8.81	93.45
7	200–210°	0.1774	0.5781	0.1426	88.87	9.00	97.87

Zieht man aus diesen Zahlen das prozentische Verhältnis C:H, so bekommt man folgende Werte:

Nummer der Fraktion	C	H
1	90.37	9.63
»	90.36	9.64
3	90 55	9.45
»	90.68	9.32
5	90.58	9.42
7	90.69	9.31
Mittel	90.54	9.46

Diese Werte führen zur Formel $C_{13}H_{16}$, welche verlangt:

C 90.70, H 9.30.

Das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen wurde kryoskopisch in Äthylenbromid oder Benzol bestimmt:

---

[1]) Vergl. Ph. A. Guye, Bl. [3] 4, 266 [1890].

Nummer der Fraktion	Lösungs-mittel	Gewicht des Lösungs-mittels g	Substanz g	Gefrier-punkts-erniedrigung 0	Molekular-gewicht
1	Äthylenbromid	19.9	0.6395	2.12	179
5	»	18.4	0.4998	1.51	212
6	Benzol	14.8	0.3800	0.57	225
»	»	20.3	0.5040	0.54	230
7	»	20.2	0.7243	0.70	256
8	»	17.7	0.0838	0.08	296

Das berechnete Molekulargewicht für Formel $C_{13}H_{16}$ ist 172. Fraktion 1 ist also aus diesem einfachen Kohlenwasserstoff gebildet, während die übrigen Fraktionen aus Gemischen desselben mit Polymeren bestehen. Die Tatsache, daß bei jeder Destillation die oberen Fraktionen auf Kosten der niederen zunehmen, beruht also auf einer Polymerisation durch die Wärme. Folgender Versuch bestätigt diese Annahme:

3 g der Fraktion 5 wurden 4 Stunden am Rückflußkühler bei gewöhnlichem Drucke in lebhaftem Sieden erhalten. Das in den Dämpfen befindliche Thermometer zeigte eine allmähliche Erhöhung des Siedepunkts. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben ließen eine parallele Zunahme der Dichte und des Molekulargewichts, sowie eine Abnahme der Löslichkeit in Benzol wahrnehmen:

	Siedepunkt (730 mm) 0	Dichte (20°)	Molekular-gewichte
am Anfang	270	1.007	212
nach 1 Stunde	278	—	—
» 2 Stunden	285	1.016	—
» 3 »	297	—	—
» 4 »	305	1.033	311

Dieser letzte Wert des Molekulargewichts nähert sich der theoretischen Zahl 344, welche der doppelten Formel $(C_{13}H_{16})_2$ entspricht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zum Teil krystallinisch. Durch Aufstreichen auf eine poröse Tonplatte konnten kleine, farblose, bei ca. 150° schmelzende Blättchen erhalten werden, aber in einer zur Analyse oder Molekulargewichtsbestimmung unzureichenden Menge. Wahrscheinlich liegt in diesem Körper der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{32}$ vor.

Zur weiteren Untersuchung bedienten wir uns allein der Fraktion 1, welche den einfachen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ enthält. Diese Fraktion stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar; sie zeigt eine

schöne violette Fluorescenz, die in Benzollösung bis zu einer großen Verdünnung bemerkbar bleibt. Die Dichte beträgt 0.920 bei 20°, der Sdp. 110—120° unter 10 mm, 240—250° bei gewöhnlichem Druck. Der Geruch ist angenehm und an Terpene erinnernd. Der Körper ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Er löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, weniger in Alkohol und Petroläther, so gut wie nicht in Wasser. An der Luft nimmt er allmählich eine schwach gelbliche Färbung an, indem er Sauerstoff absorbiert und seine Fluorescenz verliert. Er entfärbt Brom und Kaliumpermanganat in der Kälte augenblicklich. Durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch Chromsäure in essigsaurer Lösung, wird er heftig angegriffen.

Trotz der kleinen Menge Substanz, die wir zur Verfügung hatten (Fraktion 1 hatte sich nämlich wegen der zahlreich ausgeführten Destillationen sehr stark vermindert und betrug nicht mehr als 10 g), unternahmen wir Versuche zur Konstitutionsbestimmung des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$. Diese Versuche konnten aber nur in beschränkter Anzahl ausgeführt werden, und wir verkennen nicht, daß sie, besonders in betreff der analytischen Belege, unvollständig geblieben sind. Trotzdem glauben wir, daß sie beweisend genug sind, und fassen sie im Folgenden kurz zusammen.

1. Einwirkung der Hitze auf den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$.

2 g der Fraktion 1 wurden durch ein zur Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr im trocknen Wasserstoffstrom langsam destilliert. Das erhaltene Produkt, eine ölige, nach rohem Anthracenöl riechende Flüssigkeit, wurde durch Rektifikation unter gewöhnlichem Druck in zwei Fraktionen geteilt. Die erste (240—290°) schien vorwiegend aus unveränderter Substanz zu bestehen; sie blieb beim Abkühlen flüssig und entfärbte Kaliumpermanganat in der Kälte. Die zweite Fraktion (über 290°) erstarrte größtenteils. Die abgeschiedenen Krystalle bilden schwach grüngelb gefärbte Blättchen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroleumäther werden sie ganz farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 112—113°. Sie sind in kaltem Alkohol und Petroläther wenig löslich, sehr leicht dagegen in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Fluorens (Schmp. 112—113°, Sdp. 294—295°) überein, und in der Tat zeigte das Gemisch unseres Produktes mit reinem Fluoren keine Depression des Schmelzpunktes (Mischprobe 112°).

Unter dem Einfluß der Hitze verliert also der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ sechs Atome Wasserstoff und geht in Fluoren $C_{13}H_{10}$ über.

Somit könnte er Hexahydrofluoren sein, aber ebensogut das Tetrahydrür eines anderen, zweikernigen Kohlenwasserstoffs (wie Diphenylmethan oder Phenyltolyl), welches bei Rotglut außer dem Wasserstoffverlust noch eine pyrogene Kondensation unter Bildung des mittleren Fluorenringes erfahren würde.

2. Einwirkung von Brom.

Einige Tropfen der Fraktion 1 wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit einer 25-proz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, so lange Entfärbung stattfand. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff entstand ein krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und aus Alkohol oder aus einem Gemische von Chloroform und Äther umkrystallisiert. So erhielten wir farblose, glänzende, unzersetzt bei 166° schmelzende Blättchen. Dieser Körper ist identisch mit dem Dibrom-fluoren vom Schmp. 166—167°, welches Barbier[1]) durch Einwirkung von Brom bei Zimmertemperatur auf Fluoren erhielt, wie uns ein Vergleich mit einer Probe in derselben Weise dargestellter Substanz zeigte (Schmelzpunkt des Gemisches 166°).

Ein anderes Bromderivat bekamen wir, als wir in einem Exsiccator eine kleine Menge der Fraktion 1 neben Brom stehen ließen. Am folgenden Tage war der flüssige Kohlenwasserstoff zur Hälfte in Krystalle verwandelt. Diese, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen bei 101°. Sie stellen unzweideutig das durch Einwirkung von Brom auf Fluoren in Chloroformlösung von Hodgkinson und Matthews[2]) bei sehr niedriger Temperatur erhaltene Monobromfluoren vom Schmp. 101—102° dar.

Brom wirkt also auf den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Mono- und Dibromfluoren ein. Da hierbei Ringschließungen ausgeschlossen sind, ist somit der Kohlenwasserstoff Hexahydro-fluoren.

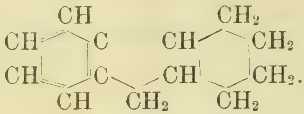
3. Oxydation durch Kaliumpermanganat.

Es blieb nun übrig, die Verteilung der Wasserstoffatome im Hexahydrofluoren festzustellen. Die Oxydation schien uns am geeignetsten, um zwischen den theoretisch möglichen Formeln eine Entscheidung treffen zu lassen. Wären nämlich alle 6 addierten Wasserstoffatome in

---

[1]) A. ch. [5] 7, 479 [1876]. [2]) Am. 43, 165 [1882].

demselben sechsgliedrigen Ringe des Fluorens enthalten, gemäß folgender Formel:



so mußte man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie beim Fluoren selbst, Phthalsäure erhalten. Im anderen Falle, wenn 4 Wasserstoffatome in einem Kerne und 2 im anderen addiert wären, so würden nur Säuren der Fettreihe zu erwarten sein.

1 g der Fraktion 1 wurde 3 Stunden lang mit 850 ccm einer 1-prozentigen Kaliumpermanganatlösung und etwas Natronlauge, die allmählich zugegeben wurden, geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Mangan-Niederschlags wurde die alkalische Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser wieder aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Es entstand kein Niederschlag, somit hatte sich bei der Oxydation keine Phthalsäure gebildet.

Die saure Lösung wurde dann im Wasserdampf-Strom destilliert. Das Destillat reagierte stark sauer und roch nach Essigsäure. In der Tat konnte mit den üblichen Reaktionen (Kakodyl- und Essigätherbildung) die Anwesenheit dieser Säure nachgewiesen werden.

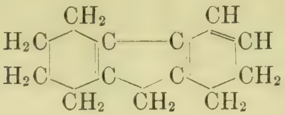
Die nach der Dampfdestillation zurückbleibende Lösung wurde mit großen Mengen Äther extrahiert, die ätherischen Lösungen mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Er hinterließ einen krystallisierten Rückstand. Daraus konnten wir zwei weitere Säuren isolieren:

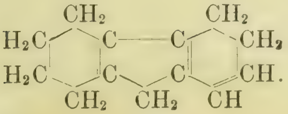
1. Durch Krystallisation aus Alkohol bekamen wir schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 150°, sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem, sowie in Äther. Die Eigenschaften dieser Säure und ihres Kupfersalzes entsprachen vollkommen, wie ein sorgfältiger Vergleich uns zeigte, denen der normalen Adipinsäure (Schmelzpunkt der zum Vergleich angewandten Adipinsäure 149°, Mischprobe 149°).

2. Durch Sublimation wurde aus dem Rückstande Oxalsäure gewonnen, die durch den Schmp. 99° und die übrigen Eigenschaften identifiziert wurde.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß die Wasserstoffatome im Hexahydrofluoren nach einer der beiden folgenden Formeln verteilt sind, zwischen welchen zurzeit nicht entschieden werden kann, die

aber beide die Bildung von Adipin-, Oxal- und Essigsäure bei der Oxydation erklären:





Diese Formeln stehen ebenfalls im Einklange mit der Polymerisationsfähigheit und der leichten Oxydierbarkeit des Kohlenwasserstoffs. Sie werden übrigens noch durch folgende Versuche bestätigt.

4. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure.

Die Behandlung des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{16}$ mit konzentrierter Salpetersäure liefert, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Nitrierungs- und Oxydationsprodukte. Dieselben besitzen aber durchwegs unangenehme Eigenschaften. Sie scheiden sich aus allen Lösungsmitteln nur amorph aus, liefern bei der Analyse keine konstanten Zahlen und stellen offenbar untrennbare Gemische dar. Das verhältnismäßig beste Resultat erhielten wir, indem wir ein Gemenge von 3 Tln. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf eine kalt gehaltene Lösung von 1 Tl. Kohlenwasserstoff in 5 Tln. Eisessig einwirken ließen. Nach 1-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen und der entstandene Niederschlag durch mehrmaliges Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Wasser möglichst gereinigt. So bekamen wir ein hellgelbes, amorphes Pulver, das sich bei 95—100°, ohne zu schmelzen, zersetzt, in Alkalien unlöslich ist und sich in Wasser und Alkohol in der Kälte fast nicht, beim Erwärmen ziemlich leicht auflöst. In Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löst sich der Körper etwas besser. Er besitzt die Eigenschaften eines Ketons und gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat ein farbloses Oxim, welches sich aber ebenfalls beim Erhitzen zersetzt, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Unsere Analysen des offenbar noch unreinen Produkts führten annähernd zur Formel $C_{13}H_{10}N_2O_5$ eines Dinitro-tetrahydrofluorenons.

Da es uns nicht gelang, den Körper weiter zu reinigen, versuchten wir, durch Reduktion desselben und Benzoylierung des Produkts womöglich zu einer krystallisierbaren Verbindung zu gelangen, deren Zusammensetzung genauer festgestellt werden könnte.

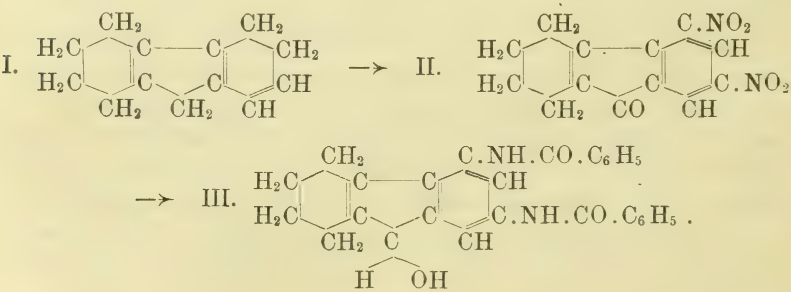
Die Reduktion des Nitrokörpers mittels Zinn und Salzsäure lieferte eine feste, farblose, aber an der Luft sich rasch unter Gelb-

und Braunfärbung oxydierende Base. Diese zeigte die charakteristischen Reaktionen der Metadiamine. Nach Schotten-Baumann benzoyliert, gab sie ein farbloses Derivat, welches sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol reinigen ließ. Der Schmelzpunkt blieb bei 150° konstant. Die Substanz reagierte mit Hydroxylamin nicht mehr. Ihre Analyse führte zur Formel $C_{27}H_{24}N_2O_3$ eines Dibenzoyl-diamino-tetrahydro-fluorenols.

0.1295 g Sbst.: 0.3631 g CO_2, 0.0675 g H_2O.

$C_{27}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 76.42, H 5.66.
Gef. » 76.47, » 5.79.

Dieses Resultat scheint uns die oben angegebenen Formeln des Hexahydrofluorens zu bestätigen, indem es zeigt, daß zwei der addierten Wasserstoffatome sich anders verhalten, als die vier übrigen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff I erfolgt zuerst Oxydation zu Tetrahydrofluorenon, indem der dihydrierte Benzolring angegriffen wird und zwei Wasserstoffatome verliert. Dabei wird er als normaler aromatischer Ring der Nitrierung zugänglich; zwei Nitrogruppen treten in *meta*-Stellung zu einander und wahrscheinlich auch zur CO-Gruppe ein, und es entsteht das Dinitro-tetrahydrofluorenon II. Bei der Reduktion desselben werden nicht nur die beiden Nitro-, sondern auch die Ketongruppe angegriffen, wobei ein Diamino-tetrahydrofluorenol entsteht, dessen Dibenzoylderivat III rein hergestellt werden konnte:



Um zu erfahren, ob andere Steinkohlenarten sich gegen die Benzol-Extraktion ebenso verhalten würden, wie die Kohle von Montrambert, haben wir einige Kilos einer weniger fetten Steinkohle aus der Nähe von Saarbrücken in derselben Weise behandelt. Bei der

fraktionierten Destillation des Extraktionsprodukts beobachteten wir genau dieselben Erscheinungen der Polymerisation und der Sauerstoffabsorption. Die aus den Analysen der niedrigeren Fraktionen berechneten Verhältnisse C : H waren auch hier dieselben. Nur stimmten sie nicht mehr mit Formel $C_{13}H_{16}$, sondern mit Formel $C_{13}H_{18}$ überein. Ob hier ein Octohydro-fluoren vorliegt, konnte wegen der unzureichenden Menge Substanz nicht bestimmt werden.

Nummer der Fraktion	Siedepunkt (730 mm) °	Substanz g	CO_2 g	H_2O g	C	H	Summe
1	170—180	0.1711	0.5517	0.1574	87.94	10.30	98.24
»	»	0.1840	0.5600	0.1592	83.01	7.73	90.74
3	240—250	0.1774	0.5702	0.1604	87.66	10.12	97.78
»	»	0.1819	0.5847	0.1622	87.67	9.98	97.65

Nummer der Fraktion	C	H
1	89.43	10.57
»	89.61	10.39
3	89.65	10.35
»	89.78	10.22
Mittel	89.62	10.38
$C_{13}H_{18}$. Berechnet	89.70	10.29

Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck.

1.75 kg Steinkohle von Montrambert wurde in Portionen von 250 g aus einem eisernen Rohr, welches mit der Wasserstrahlpumpe auf 10 mm evakuiert wurde, in einem Verbrennungsofen destilliert. Die Temperatur wurde nicht genau bestimmt, übertraf aber nicht 450°. Wir erhielten 60 g (d. h. 3.5 %) eines flüssigen Destillats, welches bei gewöhnlichem Druck rektifiziert wurde. Die ersten Tropfen gingen bei 150° über, und das Thermometer stieg langsam bis über 350°. Bei der darauf folgenden Fraktionierung wurde wiederum das allmähliche Verschwinden der niederen Fraktionen, sowie die rasche Absorption von Sauerstoff aus der Luft konstatiert.

Verschiedene Fraktionen wurden analysiert. Es zeigte sich aber, daß das Verhältnis C : H hier nicht konstant war, woraus auf das Vorhandensein mehrerer Kohlenwasserstoffe zu schließen ist.

Nummer der Fraktion	Siedepunkt (730 mm) 0	Substanz g	CO_2 g	H_2O g	C	H	Summe
3	175—225	0.1797	0.5636	0.1762	85.53	10.97	96.50
5	255—285	0.1704	0.5508	0.1480	88.26	9.72	97.98
»	»	0.1712	0.5532	0.1460	88.13	9.54	97.67
7	300—330	0.1714	0.5520	0.1306	87.84	8.53	96.37

Nummer der Fraktion	C	H
3	88.63	11.37
5 (Mittel)	90.16	9.84
7	91.15	8.85

Alle Fraktionen wurden mit Kaliumpermanganat oxydiert. Als Hauptprodukt erhielten wir stets Oxalsäure, in keinem Falle wurde eine aromatische Säure aufgefunden. Daraus geht wohl hervor, daß das Destillationsprodukt ebenfalls aus hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Darunter findet sich dasselbe Hexahydrofluoren vor, denn die Fraktion 5, welche dem Siedepunkt und auch der Zusammensetzung des Hexahydrofluorens annähernd entspricht, gab uns bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Derivate wie die Fraktion 1 des Extraktionsprodukts.

Schlußfolgerungen.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die von uns untersuchten Steinkohlen Kohlenwasserstoffe der hydroaromatischen Reihe enthalten, die sich durch kochendes Benzol, besser durch Destillation unter vermindertem Druck, extrahieren lassen. Von diesen Kohlenwasserstoffen konnte einer in nahezu reinem Zustande isoliert und als ein Hexahydrür des Fluorens charakterisiert werden.

Bei hoher Temperatur verliert dasselbe Wasserstoff und geht in Fluoren über. Diese Erscheinung, die man wohl auch von den anderen Hydrüren erwarten darf, muß bei der trocknen Destillation der Steinkohle unter gewöhnlichem Druck allgemein stattfinden. Sie bildet somit, wir wollen nicht sagen die einzige, aber doch eine Quelle der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Teers, sowie des Wasserstoffs des Leuchtgases. Ob daneben andere Reaktionen, wie zum Beispiel die Kondensation resp. Polymerisation primär gebildeter Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wie Acetylen oder Äthylen, nach der bekannten Hypothese von Berthelot mitspielen, wollen wir keineswegs bestreiten. Dagegen er-

scheint es nach unseren Versuchen sehr fraglich, ob höhere, nicht hydrierte, aromatische Kohlenwasserstoffe bereits in der Kohle präexistieren, wie F. B. Hofmann, Heusler, Donath und andere es vermuten.

Es könnte überraschen, daß unter den Hydrüren der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe gerade dasjenige des Fluorens, eines im Steinkohlenteer in untergeordneter Menge sich vorfindenden Bestandteils, und nicht zum Beispiel die Hydrüre des Naphthalins oder des Anthracens sich in der Kohle auffinden ließen. Dazu ist zu bemerken, daß die Extraktion der Kohle nur mit einem Lösungsmittel, dem Benzol, vorgenommen wurde, welches vielleicht ein besonderes Auflösungsvermögen für das Hydrofluoren besitzt. Wendet man dagegen die Destillation unter vermindertem Druck an, so enthalten die Produkte neben Hydrofluoren noch andere Hydrüre, deren Natur noch nicht festgestellt worden ist. Weiter muß man bedenken, daß die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe der Steinkohle als bereits mehr oder weniger polymerisiert anzunehmen sind; je fortgeschrittener diese Polymerisation ist, desto größer wird nicht nur die Schwerflüchtigkeit der Substanz, sondern auch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol. Es könnte also das Vorherrschen der Hydrüre des Fluorens in dem Extraktionsprodukt auch seinen Grund darin haben, daß dieselben sich in den untersuchten Kohlen auf einer weniger hohen Stufe der Polymerisation befinden, als die Hydrüre des Naphthalins oder des Anthracens.

Schließlich wollen wir nicht unterlassen, zu bemerken, daß unsere Versuche in einem gewissen Einklange stehen mit der Hypothese von Donath[1]), nach welcher die Steinkohle ein Gemenge von ursprünglich flüssigen Verbindungen sein soll, die durch fortschreitende Polymerisation allmählich fest wurden. Auf die in geologischer Hinsicht interessante chemische Ähnlichkeit dieses Gemenges mit dem russischen Petroleum, wollen wir hier nicht weiter eingehen. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung und besonders das Studium der Vakuumdestillationsprodukte der Steinkohle fortzusetzen.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) Z. Ang. **19**, 664 [1906].

322. Emil Diepolder: Über Derivate des 1.2-Dimethyl-benzols. II.

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Phenylhydrazone des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons und 3-Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons[1]).

Über die Darstellung dieser Verbindungen durch Kupplung von 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol mit Phenyldiazoniumsulfat wurde in der I. Mitteilung[2]) berichtet. Bei den früheren Versuchen verlief die Kupplung in ätzalkalischer Lösung, wobei ca. 17 % der vizinalen und 83 % der symmetrisch substituierten Verbindung entstanden waren. Es hat sich gezeigt, daß man diese Verbindungen auch durch Kupplung in Pyridinlösung, nach der Methode von Otto Fischer[3]), darstellen kann; dabei ändert sich das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen, und zwar wird etwas mehr von der vizinalen Verbindung (22 %) gebildet. Ähnlich war das Ergebnis, wenn das Xylenol nur mit etwas mehr als 1 Mol. Natronhydrat in Lösung gebracht und nach dem Einfließenlassen der Phenyldiazoniumchloridlösung noch nachträglich Natronlauge hinzugefügt wurde. Die Temperatur wurde dabei so tief gehalten, als es die Eisbildung erlaubte (ca. —2°). Bei der zuletzt erwähnten Arbeitsweise war die Harzbildung besonders gering.

Nachträglich sei noch der Schmelzpunkt des 3-Phenylhydrazons des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons angegeben, er liegt bei 69—70°.

Das Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons läßt sich durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit[4]) in alkoholischer Lösung glatt spalten, und man erhält so sehr leicht das 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

Acetylverbindungen des 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols.

Kocht man Amidoxylenol 2 Stunden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und

[1]) Diese Stoffe wurden als Chinonphenylhydrazone bezeichnet. Es soll jedoch der definitiven Entscheidung, ob sie nicht richtiger als Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, keineswegs vorgegriffen werden. cfr. Auwers, A. 360, 11 [1908]; **378**, 210 [1910]; W. B. Tuck, C. **1910**, 276; E. C. C. Baly, W. B. Tuck und E. G. Marsden, C. **1910**, II, 1044.

[2]) B. **42**, 2918 [1909].

[3]) Ch. Z. **1904**, 1211; O. Fischer und H. Straus, B. **41**, 398 [1908]; O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles, J. pr. [2] **79**, 567 [1909].

[4]) Eug. Grandmougin, B. **39**, 2494 [1906].

Triacetylamidoxylenol, das man durch Krystallisation aus Alkohol trennen kann. (Das Äthenylamidoxylenol wurde dabei nicht beobachtet.) Zweckmäßiger ist es jedoch, diese Verbindungen auf folgende Arten darzustellen.

N-Monoacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

Es entsteht aus Amidoxylenol beim Zusatz von Essigsäureanhydrid unter Selbsterwärmung. Die mit Wasser abgeschiedene Acetylverbindung wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt und schließlich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. (Löslichkeit: heiß ca. 1 : 10, kalt 1 : 50.) Diese Acetylverbindung entsteht auch, wenn man in Pyridinlösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetyliert[1]).

0.1286 g Sbst.: 0 3165 g CO_2, 0.0845 g H_2O. — 0.1548 g Sbst.: 0.3819 g CO_2, 0.1001 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 741 mm). — 0.1432 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$.	Ber.	C 67.00,	H 7.31,	N 7.83.
	Gef.	» 67.12, 67.28,	» 7.35, 7.23,	» 7.94, 7.97.

Das Monoacetylamido-xylenol krystallisiert aus heißem Alkohol in dünnen, zu Rosetten vereinigten Lamellen; in weniger reinem Zustande auch in kleinen harten Warzen. Aus verdunstendem Alkohol wurde es auch in rechteckigen Täfelchen erhalten. Rhombisch. Optisch negativ.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt es bei 184° zu sintern und schmilzt bei 190.5—191°. Es färbte sich dabei etwas bräunlich, erstarrte wieder bei 181° und schmolz dann wie vorher. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Erhitzt man das Monoacetylamido-xylenol rasch auf höhere Temperatur, so ist es größtenteils unverändert flüchtig. Bei anhaltendem Erhitzen auf ca. 220° wird Wasser abgespalten, und es destilliert Äthenyl-amidoxylenol über, das zu Tafeln erstarrt. Es riecht eigentümlich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weißen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen. Diese Verbindung wird noch näher untersucht.

O,*N*-Diacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol

erhält man durch Auflösen von Amidoxylenol in einem Gemisch von 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. Pyridin. Man fällt die Diacetylverbindung mit Wasser aus und krystallisiert sie aus Alkohol um. Löslichkeit: heiß ca. 1 : 4, kalt 1 : 33.

0.1404 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.0831 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 0.3117 g CO_2, 0.0751 g H_2O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3574 g CO_2, 0.0915 g H_2O.

$C_{12}H_{15}O_3N$.	Ber.	C 65.11,	H 6.83.
	Gef.	» 65.19, 64.79, 65.50,	» 6.62, 6.40, 6.87.

[1]) Verley und Bölsing, B. **34**, 3354, 3359 [1901].

Das Diacetyl-amidoxylenol krystallisiert aus Alkohol gewöhnlich in weißen, feinen, seideglänzenden, radial gruppierten Nädelchen, doch wurden auch kurze, dicke, fast farblose 4- und 8-seitige Prismen erhalten. Schmp. 156—157°. Bei 121° sublimiert es merklich. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich langsam auf, beim Ansäuern fällt die oben beschriebene Monoacetylverbindung in Nädelchen aus. Auch durch andauerndes Kochen mit Wasser wird die am Sauerstoff befindliche Acetylgruppe abgespalten.

Die sublimierten Nädelchen des Diacetyl-amidoxylenols erschienen unter dem Mikroskop als dünne Lamellen und zeigten Auslösungsschiefen von ca. 41° und 17°. Im letzteren Falle kann man den Austritt einer Achse beobachten. Achsenwinkel fast 90°. Optisch positiv. Dispersion $v < \varrho$.

Triacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

Diese Verbindung erhält man, neben wenig Diacetyl-amidoxylenol, durch dreistündiges Kochen von Amidoxylenol mit 5 Tln. frisch geschmolzenem Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid. Das erkaltete Gemisch behandelt man mit kaltem Wasser; die abgeschiedene und getrocknete Krystallmasse krystallisiert man aus Alkohol um. Die Verbindung ist in weniger als 2 Tln. heißem und in etwa 10 Tln. kaltem Alkohol löslich.

0.1337 g Sbst.: 0.3123 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.1359 g Sbst.: 0.3174 g CO_2, 0.0779 g H_2O. — 0.1383 g Sbst.: 0.3217 g CO_2, 0.0823 g H_2O.

$C_{14}H_{17}O_4N$.	Ber.	C 63.84,		H 6.50.
	Gef.	» 63.70, 63.69, 63.44,		» 7.01, 6.41, 6.65.

Aus heißem Alkohol krystallisiert die Triacetylverbindung in sechseckigen farblosen Täfelchen, die bei 100.5—101.5° schmelzen. Aus verdunstendem Alkohol erhält man ziemlich große Tafeln oder Säulen. Monoklin. Anscheinend eine Kombination von ∞P, ∞P$\grave{\infty}$ und P$\grave{\infty}$. Die Winkel des Klinodomas messen 124°, die anderen 118°. Auf ∞P$\grave{\infty}$ treten beide Achsen aus. Achsenwinkel 32°38'. (In Luft gemessen.) Achsenebene = Symmetrieebene. Geneigte Dispersion $v > \varrho$. Optisch positiv.

Beim Erhitzen mit Wasser wird eine Acetylgruppe leicht abgespalten, uud es entsteht zunächst das oben beschriebene *O,N*-Diacetyl-amidoxylenol. In kalter Natronlauge löst sich die Triacetylverbindung unter Abspaltung von 2 Acetylgruppen langsam auf.

Triacetyl-*o*-amido-phenol.

Im Anschluß an obigen Versuch wurde auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf *o*-Amidophenol studiert. Ein ähnlicher Versuch war, unter Verwendung von salzsaurem *o*-Amidophenol, schon früher von R. Meldola, S. H. Wolcott und Ed.

Wray[1]) angestellt worden; sie erhielten dabei das *O,N*-Diacetyl-*o*-amidophenol.

Verfährt man wie oben beim Triacetyl-amidoxylenol angegeben wurde und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus ca. 80 Tln. Petroläther um, so erhält man Triacetyl-amidophenol in farblosen, dünnen, mehrere Zentimeter langen Nadeln, die mit einem Ende an der Wand des Kolbens haften. In der Mutterlauge bleiben ca. 0.2 Tle. gelöst.

0.129 g Sbst.: 0.2893 g CO_2, 0.066 g H_2O. — 0.2313 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. C 61.24, H 5.57, N 5.97.
Gef. » 61.16, » 5.72, » 6.03.

Das Triacetyl-amidophenol schmilzt bei 78—79°. Beim Erhitzen mit Wasser wird eine Acetylgruppe ziemlich leicht abgespalten; vielleicht wurde deswegen die Verbindung früher übersehen. Kocht man längere Zeit mit Wasser, so erhält man auch *N*-Monoacetyl-*o*-amidophenol.

Das Triacetyl-amidophenol bildet rhombische Krystalle, anscheinend Prismen mit Pinakoid, oder nur Pinakoide, die am Ende domatisch ausgebildet sind. Die Winkel der Domen messen 128°, die anderen 116°. Häufig erscheint nur eine Endfläche, der Winkel mißt dann 64°. Doppelbrechung schwach. Optisch negativ. Achsenebene ist die Basis.

4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol.

Diese Verbindung wurde früher als Nebenprodukt des 2.3-Dimethylphenazins erhalten[2]). Kürzlich wurde sie von R. Willstätter[3]) erwähnt. Auch dieser Forscher erhielt sie, wie ich, durch Reduktion des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons mit wäßriger schwefliger Säure; man kann aber auch Natriumhydrosulfit[4]) nehmen. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 125—130° im Vakuum sublimiert. Man erhält so das Dioxyxylol als weiße Krystallmasse und in farblosen dünnen Prismen. Es wurde direkt analysiert.

0.1506 g Sbst.: 0.382 g CO_2, 0.0946 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.53, H 7.29.
Gef. » 69.17, » 7.02.

Das 4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol sinterte bei 85° und schmolz bei 87—88°. Im Vakuum ist es bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas flüchtig. Es ist leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, aus dem es beim Verdunsten in schönen kleinen

---

[1]) B. **29**, Ref. 853 [1896]. [2]) B. **42**, 2922 [1909].
[3]) B. **44**, 2179 [1911]. [4]) Eug. Grandmougin, B. **39**, 3561 [1906].

Prismen und Tafeln herauskommt. Schwer löslich ist es in siedendem Petroläther (ca. 1 : 300); es scheidet sich daraus in kleinen Prismen ab, die mit einem Ende an der Wand des Gefäßes haften.

Reine konzentrierte Schwefelsäure wird von der Dioxyverbindung schwach gelb gefärbt. Englische Schwefelsäure löste mit grünlich-gelber Farbe, die bald in rot überging. Kalilauge (1 : 1) löste mit schwach rötlicher Farbe; diese Lösung bildete an der Oberfläche blaue Häute, die nach einigen Stunden von selbst wieder verschwanden; schließlich blieb eine schwach bräunliche Flüssigkeit.

Eisenchlorid oxydiert zum Chinon, das aber, so gewonnen, sehr unbeständig war.

Die durch Sublimation erhaltenen, dünnen, sechsseitigen Prismen zeigen gerade Auslöschung. Wahrscheinlich geneigte Dispersion und monoklin. Achsenebene die Basis. Achsenwinkel ca. 90°. Aus Ligroin wurden schief abgeschnittene Lamellen mit einem Winkel von ca. 80° gewonnen; sie zeigten den fast senkrechten Austritt einer Achse.

1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon.

Wie früher[1]) mitgeteilt wurde, erhält man das 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon in roten Prismen und in gelben Blättchen. Es wurde damals vermutet, daß zwei Modifikationen vorliegen, wie sie R. Willstätter beim *o*-Chinon erhielt.

Deshalb wurde versucht, die zweite Modifikation nach der Methode von Willstätter rein darzustellen. Das oben beschriebene 4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol wurde mit Silberoxyd oxydiert, allein es wurden bei allen Versuchen nur gelbe und rote Krystalle gewonnen; daneben wurden auch dunkle, braunrot durchscheinende Tafeln erhalten, welche vielleicht das Chinhydron waren. Als die Oxydation in der Kältemischung bei —17° bis —18° vorgenommen wurde, blieb, selbst nach ¼-stündigem Schütteln, der größte Teil des 4.5-Dioxy-1.2-dimethylbenzols unverändert[2]), es wurde neben einer geringen Menge dunkler Körnchen zurückgewonnen. Niemals konnte eine farblose Modifikation des Chinons erhalten werden, dies gelang auch Willstätter[3]) nicht. Über die Eigenschaften des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons sei noch ergänzend nachgetragen: Es färbt Guajac-Harz-Lösung blau, macht Jod frei und reagiert mit Hydrazinhydrat (50-proz.) sehr heftig. Die Lösung des Chinons färbt die Haut braun.

---

[1]) B. **42**, 2921 [1909].

[2]) Das Silberoxyd war brauchbar, es gab mit Brenzcatechin die farblose und die rote Modifikation des *o*-Chinons.

[3]) B. **44**, 2179 [1911].

Verschiedene Präparate sind nicht gleich lange haltbar. Ein Präparat blieb ca. 7 Monate unverändert, dann begannen die schön dunkelroten Spieße zuerst an einzelnen Stellen gelbbraun und matt zu werden. Nach einigen Monaten war die Umwandlung beendigt. Unter Erhaltung der Form war eine amorphe Substanz entstanden, die, rasch erhitzt, bei 55° erweichte und bei 90° schmolz[1]). Diese Pseudokrystalle zeigen keine Doppelbrechung und keinen Pleochroismus mehr. Die ätherische Lösung gab ein Harz.

Vom 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon wurden folgende Formen beobachtet: Sechsseitige rote Säulen und gelbe, gerade oder schief abgeschnittene (Winkel ca. 74°) oder zugespitzte (Winkel ca. 40°) Lamellen, letztere sind zu zackigen Gebilden neben einander gereiht, oder sechsseitige Blättchen mit den Winkeln 115.5° und 129°.

Die beiden zuerst aufgezählten Formen wurden neben einander erhalten und krystalloptisch untersucht.

Auslöschung gerade. Pleochroismus, der jedoch in den dicken, braunrot durchscheinenden Säulen durch die Eigenfarbe verdeckt wird; $\mathfrak{c}$ = bräunlichgelb, $\mathfrak{a}$ = grünlichgelb, $\mathfrak{a} > \mathfrak{c}$, $\mathfrak{b}$ = blutrot. Optisch positiv.

Die krystallographische Untersuchung ergab die Identität der roten und gelben Krystalle, sie führte also zu einem ähnlichen Ergebnis wie es Willstätter[2]) jüngst vom Homo-*o*-chinon veröffentlichte[3]).

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen spreche ich für gütige Ratschläge und für einige Stickstoffbestimmungen, die er mir in seinem Institut machen ließ, meinen ergebensten Dank aus.

Den HHrn. Professoren der Technischen Hochschule in München Dr. G. Schultz, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, und Dr. M. Weber, unter dessen Anleitung die meisten krystallographischen Daten gewonnen wurden, danke ich vielmals für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen.

München, den 2. August 1911.

---

[1]) Das Chinon schmilzt bei 102°. [2]) B. **44**, 2175 [1911].

[3]) Meine Versuche über das 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon waren im Februar abgeschlossen, ihre Veröffentlichung hat sich leider aus äußeren Gründen verzögert.

323. A. F. Holleman und P. Caland: Quantitative Untersuchungen über die Sulfonierung des Toluols.

[Unter Mitwirkung der HHrn. T. van der Linden und J. P. Wibaut.]

(Eingegangen am 27. Juli 1911.)

Die Sulfonierung des Toluols ist ein Prozeß, der technisch wichtig ist; obwohl daher anzunehmen ist, daß die Technik richtige oder wenigstens annähernd richtige Daten besitzt über das Verhältnis, in welchem die isomeren Toluol-monosulfosäuren sich bilden, ist über diesen Punkt aus der chemischen Literatur keine klare Einsicht zu gewinnen. Erstens laufen die Angaben über die Mengen *ortho-* und *para*-Säure, die gleichzeitig entstehen, sehr weit aus einander. Zweitens ist wiederholt die Frage gestellt und experimentell behandelt, ob bei dieser Sulfonierung auch die *meta*-Sulfosäure entsteht, welche Frage bald zustimmend, bald verneinend beantwortet wurde, bis schließlich aus dem Verhalten der Toluolmonosulfosäuren bei weiterer Sulfonierung wenigstens die Wahrscheinlichkeit hergeleitet werden konnte, daß auch die *meta*-Verbindung im rohen Sulfonierungsprodukt des Toluols anwesend ist. Betreffs einer mehr ausführlichen Literaturübersicht sei auf mein Werk »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern«, S. 98 ff., hingewiesen.

Es war daher keineswegs überflüssig, genauer zu untersuchen, in welchem Verhältnis die isomeren Toluolmonosulfosäuren bei der Sulfonierung von Toluol sich bilden. Wenn man die Ursachen studiert, weshalb bis jetzt so auseinander laufende Resultate erhalten sind, so konstatiert man leicht:

1. daß die Umstände, unter welchen die Sulfonierung geschah, bei früheren Untersuchungen fast niemals scharf angegeben sind, und es doch zu erwarten war, daß sie großen Einfluß auf das Resultat haben werden;

2. daß eine brauchbare Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der drei Toluolmonosulfosäuren nicht existiert.

In der hierunter mitgeteilten Untersuchung ist auf diese Punkte gehörig geachtet.

1. Darstellung der Toluol-monosulfosäuren in reinem Zustand.

Wenn man Toluol nach der von Lange[1]) beschriebenen Methode sulfoniert, wird bereits eine rohe Trennung der *o*- und *p*-Toluolsulfosäure dadurch erreicht, daß man zum Sulfonierungsgemisch nach Ablauf der Reaktion eine bestimmte Menge Wasser hinzufügt. Hier-

[1]) Friedländer III, 905.

durch krystallisiert die *p*-Säure größtenteils aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man die *o*-Säure rein mittels ihres Bariumsalzes. Dieses ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (in 26 Teilen), während das Bariumsalz der *p*-Säure in 4.8 Teilen löslich ist. Bei der fraktionierten Krystallisation hat man außerdem noch ein ausgezeichnetes Merkmal zur Beurteilung der Reinheit in der mikroskopischen Betrachtung der Krystallisation; denn während das *o*-Salz in Körnern krystallisiert, bildet das *p*-Salz sehr lange, feine Nadeln. Es wurde dabei so verfahren, daß ein Tropfen der Mutterlauge auf einem Objektglas verdampft wurde; zeigten sich noch Nadeln, so wurde das gewonnene Salz wiederum umkrystallisiert. Schließlich wurden ca. 5 g des Salzes in Kaliumsalz umgewandelt und dies in Sulfochlorid; durch dessen Erstarrungspunkt (+ 10.0°) wurde dann die Reinheit des Salzes festgestellt.

Für die Gewinnung der *p*-Toluol-sulfosäure geht man am besten vom entsprechenden Sulfochlorid aus, das jetzt billig zu haben ist. Die Firma E. de Haen lieferte mir ein Präparat mit dem Erstarrungspunkt +65.4°, welches nach Destillation an der Wasserstrahl-Luftpumpe bei 66.1° erstarrte, während das ganz reine *p*-Sulfochlorid bei 66.7° erstarrt. Durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler geht das Sulfochlorid leicht in die Säure über; die gleichzeitig gebildete Salzsäure konnte durch einige Male wiederholtes Eindampfen der Flüssigkeit entfernt werden. Es blieb so eine Krystallmasse zurück, welche scharf abgesogen und mit wenig Wasser nachgewaschen wurde; durch Titrieren fand man ihren Gehalt an Säure zu 95 %. Sie war aber noch nicht ganz frei von Isomeren; denn wieder in Sulfochlorid umgewandelt, erstarrte dies bei 66.0°.

Man kann die *p*-Toluolsulfosäure aber durch häufiges Umkrystallisieren des Bariumsalzes aus dem rohen Sulfonierungsprodukt ganz rein gewinnen, jedoch ist dies etwas umständlich, da das Bariumsalz der *o*-Säure ziemlich schwer ganz zu entfernen ist. Am besten geht das so, daß man die durch Eindampfen erhaltene, verfilzte Krystallmasse mit kaltem Wasser digeriert, wobei das langsam in Lösung gehende *o*-Salz zurückbleibt.

Die *m*-Toluol-sulfosäure wurde durch Oxydation von *m*-Thiokresol dargestellt, welches letztere nach der vorzüglichen Methode von Bourgeois[1]) gewonnen wurde. Es wurde die berechnete Menge Permanganat in 5-prozentiger Lösung angewandt und die Entfärbung durch Erhitzen auf dem Wasserbad herbeigeführt. Die alkalische Flüssigkeit wurde neutralisiert, vom Braunstein abfiltriert, eingedampft

[1]) R. 18, 447 [1899].

und der Rückstand in Sulfochlorid verwandelt, welches im Vakuum destilliert wurde. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Präparat betrug 70 % der theoretischen (berechnet auf Thiokresol). Das Sulfochlorid erstarrte bei 11.7°, das daraus dargestellte Amid schmolz im Capillarröhrchen bei 108°.

2. Ternäre Schmelzfigur der drei isomeren Toluolsulfochloride.

Polak[1]) hat gelegentlich seiner Untersuchung über die weitere Sulfonierung der Benzolsulfosäure eine sehr bequeme Methode ausgearbeitet, um die Benzoldisulfosäuren in ihre Chloride umzuwandeln. Diese Methode konnte hier auch fast unverändert angewandt werden; auch benutzten wir dieselbe bei der quantitativen Umwandlung der Sulfonierungsprodukte des Toluols in ihre Sulfochloride; denn nach Polaks Beispiel war auch hier die Anwendung der Schmelzfigur der Sulfochloride die geeignetste Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Sulfonierungsproduktes von Toluol. Nur war hier die Sache etwas komplizierter als bei Polaks Untersuchung, weil sich bald herausstellte, daß wir es hier mit einer ternären Mischung zu tun hatten. Wir konnten dabei ganz nach der Methode van der Lindens arbeiten, wie ich dieselbe für die Analyse von Mischungen der drei Nitraniline[2]) beschrieben habe.

Für die jetzige Untersuchung genügte es, die binäre Schmelzkurve *o*- + *p*-Toluolsulfochlorid und die eutektische Kurve, welche das binäre Eutektikum *ortho-para* mit dem ternären Eutektikum verbindet, zu bestimmen.

Tabelle I. Erstarrungspunkte von Gemischen von *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid.

% *p*	Anfangs-Erstarrungspunkt	End-Erstarrungspunkt	% *p*	Anfangs-Erstarrungspunkt	End-Erstarrungspunkt
100	66.7°	—	44.2	33.2°	—
91.5	62.7°	—	39.6	29.1°	+1.0°
81.5	57.8°	—	22.7	—	1.0°
70.4	51.8°	—	17.2	—	1.0°
64.2	48.4°	—	16.5	—	1.0°
60.3	45.8°	—	11.3	3.6°	1.0°
54.3	41.6°	—	0	10.0°	—
48.9	37.5°	—			

[1]) R. 29, 416 [1910].

[2]) B. 44, 704 [1911]; siehe auch Holleman, Die direkte Einführung usw., S. 500.

Für die Bestimmung der genannten eutektischen Kurve wurden ternäre Gemische der Toluolsulfochloride dargestellt, aus welchen beim Anfangserstarrungspunkt die *para*-Verbindung auskrystallisierte. In untenstehender Tabelle sind die zweiten Erstarrungspunkte zusammengestellt, wobei die Prozentzahlen für die *ortho*- und *meta*-Verbindungen auf die Summe $o + m = 100$ bezogen sind (siehe B. **44**, 708 [1911]).

Tabelle II.

% *o*	% *m*	2. Erstarrungspunkt
100	—	+1.0°
93.2	6.8	−1.6°
85.9	14.1	−4.2°
78.5	21.5	−6.8°

Die eutektische Kurve hat also einen ziemlich flachen Verlauf, da 1° im Mittel 2.7 % *meta*-Verbindung entspricht, wogegen 1° auf der binären Kurve an der *para*-Seite im Mittel etwa 2 % *ortho* ergibt. Auch in diesem Fall, wie bei den Nitranilinen, sind die ternären Schmelzflächen von annähernd idealer Form. Denn erstens fallen die binären Schmelzkurven *para-ortho* und *para-meta* nahezu zusammen, wenn sie graphisch im selben Koordinatensystem dargestellt werden: ein Gemisch von 66.6 % *p*-Sulfochlorid mit 33.4 % des *m*-Isomeren hatte einen Anfangserstarrungspunkt von 49.1°, während dieser Punkt bei einem Gemisch von *p*- und *o*-Chlorid im selben Verhältnis bei 49.7° lag. Außerdem wurden noch zwei andere Gemische gemacht, welche nebst *p*-Chlorid als Hauptmasse die beiden anderen Isomeren enthielten und ihre Anfangserstarrungspunkte bestimmt:

Tabelle III.

p	*m*	*o*	Anfangs-Erstarrungspunkt	
			ber.	gef.
67.3	11.9	20.8	50.1°	49.8°
56.0	26.7	17.3	42.8°	42.6°

Die berechneten Erstarrungspunkte sind der Schmelzkurve *ortho-para* entnommen, wobei angenommen wurde, daß die Summe $o + m$ dieselbe Depression veranlaßt, als eine dieser Summe gleiche Prozentmenge *ortho*.

Sulfonierungen mit Schwefelsäure.

Bei diesen Versuchen wurde variiert: 1. die Temperatur; 2. die Konzentration der Säure; 3. die Menge der Säure.

Es wurde immer in folgender Weise gearbeitet: Das Toluol befand sich in einem zylindrischen Gefäß, welches in einem Wasserbade auf konstanter Temperatur gehalten wurde; ein Thermometer befand sich im Toluol. Unter kräftigem mechanischem Rühren tropfte die Säure langsam hinein. Die Einwirkung wurde beendet, wenn entweder alles Toluol in Lösung gegangen war oder die Toluolschicht nicht mehr abnahm. Bei der Sulfonierung bei 0° kühlte man erst die Schwefelsäure und das Toluol gesondert auf 0° ab, goß sie dann zusammen und stellte die Flasche darauf in eine geräumige weithalsige Flasche, welche mit Eis angefüllt wurde, wobei die kleine Flasche mit Korken gut festgeklemmt wurde. Alsdann wurde auf der Maschine etwa 7 Stunden geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser ausgegossen, mit Bariumcarbonat neutralisiert, der Bariumniederschlag erschöpfend ausgekocht, zu der Lösung des Bariumsalzes eine solche von Kaliumsulfat gefügt und die Lösung der Kaliumsalze zur Trockne eingedampft. Nach den Angaben Polaks (l. c.) wurde das scharf getrocknete Salz mit $^2/_3$ seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid versetzt, und bei Anwendung von etwa 20 g Salz sofort 4 ccm Phosphoroxychlorid zugegeben. Die Masse wird und bleibt dadurch breiig, auch wenn die jetzt sofort eintretende Reaktion beendet ist, was durch Erhitzen auf 130—140° während etwa $^3/_4$ Stunden vollständig erreicht wird. Das abdestillierte Phosphoroxychlorid löste sich vollständig beim vorsichtigen Einbringen in Eiswasser, enthielt also keine Sulfochloride. Alsdann wird das Reaktionsprodukt langsam in viel Eiswasser gebracht, gut durchgeschüttelt und nach Zersetzung der Phosphorchloride in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und schließlich das Gemisch der Sulfochloride an der Wasserstrahl-Luftpumpe destilliert. Es bleibt nur eine sehr geringe Menge kohliger Substanz zurück; das Destillat ist wasserhell.

Vom so gewonnenen reinen Gemisch der Sulfochloride wird die Zusammensetzung durch Bestimmung des ersten und des zweiten Erstarrungspunktes festgestellt. Die Tabelle III zeigt bereits, daß man in dieser Weise mit genügender Genauigkeit die Zusammensetzung solcher Gemische bestimmen kann. Dies wurde noch erhärtet durch die Analyse von zwei binären Gemischen, aus den Kaliumsalzen der *o*- und *p*-Toluolsulfosäure bestehend, welche ganz wie oben beschrieben, behandelt wurden:

Tabelle IV.

Gehalt an *p*-Sulfochlorid Gef. %	Ber. %	Anfangs-erstarrungspunkt
65.0	65.5	48.8°
53.6	54.2	41.1°

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle V zusammengefaßt. Das Verhältnis der Anzahl Moleküle Toluol, Schwefelsäure und Wasser aus Kolonne 3 gibt den Endzustand der homogenen sauren Schicht an.

Tabelle V.

Nr.	Temp.	Konz. der Säure %	C_7H_8 : Säure g	$C_7H_8 : H_2SO_4 : H_2O$ Mol.	Verhältnis der Isomeren in % *p*	*m*	*o*	Bestimmt von
1	0°	96	1 : 2	—	56.4	4.1	39.5	C
2		100	1 : 2	—	57.6	3.7	39.7	C
2 a					57.3	3.7	40.0	C
3		96	1 : 6	1 : 4.41 : 2.22	51.9	2.6	45.5	C
3 a					52.3	2.5	45.2	C
3 b					53.8	4.3	41.9	v. d. L.
4		100	1 : 6	1 : 4.61 : 1.0	53.5	3.8	42.7	C
5		94	1 : 41.5	1 : 35.6 : 13.8	41.3	7.5	51.2	v. d. L.
5 a					41.5	6.8	51.7	W
6	35°	96	1 : 2	—	66.9	3.9	29.2	C
7		100	1 : 2	—	66.6	4.1	29.3	C
7 a					66.4	4.1	29.5	C
8		96	1 : 6	1 : 4.41 : 2.22	61.5	5.1	33.4	C
8 a					61.4	5.3	33.3	C
8 b					61.9	—	—	W
9		100	1 : 6	1 : 4.61 : 1.0	62.0	6.1	31.9	C
9 a					62.0	5.8	31.7	C
10		95	1 : 41.5	1 : 35.6 : 13.8	63.1	6.3	30.6	v. d. L.
11	75°	96	1 : 1	—	75.4	6.3	18.3	C
11 a					74.8	6.4	18.8	C
12		100	1 : 1	—	74.7	6.3	19.0	C
12 a					74.8	5.1	20.1	C
13		95	1 : 2	—	74.1	—	—	W
14		96	1 : 6.4	1 : 4.75 : 2.30	72.8	7.0	20.2	C
15		100	1 · 6	1 : 4.66 : 2.29	72.1	7.9	20 0	C
16		94	1 : 41.5	1 : 35.6 : 13.8	78.5	6.2	15.3	v. d. L.
17	100°	95	1 : 2	—	77.3	—	—	W
18		95	1 : 6	1 : 4.66 : 2.29	72.7	—	—	W
19		96	1 : 6	1 : 4.66 : 2.29	72.5	10.1	17.4	C
20		91.4	1 : 8	—	73.6	9.6	16.8	C
21		84	1 : 8	—	76.0	7.8	16.2	C
22		96	1 : 41.5	1 : 37.4 : 8.5	81.7	14.4	3.9	W

C = Caland; v. d. L. = van der Linden; W = Wibaut.

Analytische Belege zu Tabelle V.

Versuch 1. Anfangserstarrungspunkt 43.1°. Bei gewöhnlicher Temperatur war das Gemisch der Sulfochloride noch stark mit Öl durchsetzt. Es wurde vom auskrystallisierten *p*-Toluolsulfochlorid abgesogen; das Öl zeigte den zweiten Erstarrungspunkt — 2.5°, entsprechend 9.3 % *m* (Tabelle II) im Gemisch von $o + m$ (Summe = 100 genommen), das neben dem *p*-Isomeren anwesend ist. Da das ursprüngliche Sulfochloridgemisch aber 56.4 % *p*, also 43.6 % $o + m$ enthält, wird der *m*-Gehalt desselben $9.3 \times 43.6 : 100 = 4.1$ %.

Versuch 2. Anfangserstarrungspunkt 43.9°. Das abgesogene Öl hatte den zweiten Erstarrungspunkt von — 2.3°. Berechnung des *m*-Gehaltes wie bei Versuch 1.

Versuch 2a.	Anfangserstarrp.	43.7°;	zweiter	Erstarrp.	d.	abgesog.	Öls	—2.3°
» 3	»	39.8°;	»	»	»	»	»	—1.1°
» 3a	»	40.1°;	»	»	»	»	»	—1.0°
» 3b	»	41.2°;	»	»	»	»	»	—2.5°
» 4	»	41.0°;	»	»	»	»	»	—2.1°
» 5	»	30.6°;	»	»	»	»	»	—3.7°
» 5a	»	30.8°;	»	»	»	»	»	—3.4°
» 6	»	49.9°;	»	»	»	»	»	—3.4°
» 7	»	49.7°;	»	»	»	»	»	—3.6°
» 7a	»	49.6°;	»	»	»	»	»	—3.5°
» 8	»	46.5°;	»	»	»	»	»	—3.9°
» 8a	»	46.6°;	»	»	»	»	»	—4.1°
» 8b	»	47.0°;	»	»	»	»	»	—4.0°
» 9	»	46.9°;	»	»	»	»	»	—4.9°
» 9a	»	46.9°;	»	»	»	»	»	—4.7°

In den Versuchen 9 und 9a wurde kontrolliert, ob die Zeitdauer der Einwirkung von Schwefelsäure einen Einfluß auf das Resultat hat. Dazu wurde in Versuch 9 die Hälfte des Reaktionsgemisches nach einer halben Stunde (als das Toluol schon größtenteils in Lösung gegangen war) in Wasser ausgegossen, die andere Hälfte noch $4^1/_2$ Stunden lang unter kräftigem mechanischem Rühren auf 35° gehalten und erst dann in Wasser gegossen. Wie man sieht, sind die Resultate identisch, es verschiebt sich also das Verhältnis der Isomeren nicht durch die längere Fortsetzung des Versuchs. Wir kommen hierauf später noch zurück.

Versuch 10.	Anfangserstarrp.	47.6°;	zweiter	Erstarrp.	d.	abgesog.	Öls	—4.8°
» 11	»	54.5°;	»	»	»	»	»	—8.5°
» 11a	»	54.2°;	»	»	»	»	»	—8.2°

» 12 » 54.1°; das abgesogene Öl hatte den Anfangserstarrungspunkt von 46.6°, enthielt also noch 61.5 % *p*-Chlorid. Von diesem Öl wurden 4.8870 g gemischt mit 0.5174 g reinem *o*-Chlorid, so daß letztere Mischung 2.3988 g $o + m$-Chlorid enthielt. Der zweite Erstarrungspunkt dieser Mischung lag bei — 6.1°; sie enthielt demnach 19.5 % *m*-Chlorid = 0.4678 g. Dies macht von den 1.8814 g $o + m$, die in den 4.8870 g Öl enthalten sind, 24.9 %. Im Sulfonierungsprodukt muß deshalb $\frac{24.9 \times 25.3}{100}$

= 6.3 % *m*-Verbindung anwesend sein, da sein *p*-Gehalt 74.7 %, sein Gehalt an *o* + *m* also 25.3 % beträgt.

Versuch 12a. Anfangserstarrungspunkt 54.2°; das abgesogene Öl hatte einen Anfangserstarrungspunkt von 48.4°. Zu 6.6666 g von diesem Öl gefügt 0.5268 g *o*-Chlorid. Diese Mischung hatte einen zweiten Erstarrungspunkt von — 5.1°.

Versuch 13. Anfangserstarrungspunkt 53.8°; 53.7°.

Versuch 14. Anfangserstarrungspunkt 53.1°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 30.1°. Hiervon abgewogen 2.0530 g; zugefügt 0.5954 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung — 5.2°.

Versuch 15. Anfangserstarrungspunkt 52.7°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls — 9.2°.

Versuch 16. Anfangserstarrungspunkt 56.2°. Abgewogen vom Gemisch der Sulfochloride 0.577 g und dies gemischt mit 1.046 g reinem *o*-Chlorid. Der zweite Erstarrungspunkt dieser letzten Mischung lag bei — 0.2°, einem Gehalt von 3.1 % an *m*-Chlorid (*o* + *m* = 100) entsprechend oder 0.036 g. Diese müssen sich auch in den 0.577 g des ursprünglichen Gemisches vorgefunden haben, dessen Gehalt an *meta*-Verbindung daher 6.2 % beträgt.

Versuch 17. Anfangserstarrungspunkt 55.6°; 55.4°.

» 18. » 53.0°; 53.1°; 53.0°.

» 19. » 52.9°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 29.1°; davon abgewogen 2.2871 g; zugefügt 0.8705 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung — 7.7°.

Versuch 20. Anfangserstarrungspunkt 53.5°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls — 8.5°.

Versuch 21. Anfangserstarrungspunkt 54.8°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls — 9.8°.

Versuch 22. Anfangserstarrungspunkt 57.9°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 47.8°; hiervon abgewogen 0.880 g; zugefügt 1.0736 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieser Mischung — 5.6°.

Folgende allgemeine Bemerkungen zu diesen Versuchen sind hier noch zu machen: 1. Die Dauer der Sulfonierungen betrug immer im ganzen 2—3 Stunden, wobei das Zufließen der Säure in etwa ½ Stunde stattfand; bei 0° wurde aber 7 Stunden lang geschüttelt. 2. Um Öl absaugen zu können, mußte man oft die Mischung in einen Trockenschrank von etwa 40° stellen und dann rasch auf einem vorgewärmten Trichter absaugen.

Besprechung der Versuche aus Tabelle V.

Den Einfluß der Temperatur auf das Mengenverhältnis der Isomeren tritt ganz deutlich hervor; der Gehalt an *p*- und *m*-Toluolsulfosäure steigt an; der Gehalt der *ortho*-Säure sinkt bei steigender Temperatur; bei 75° ist etwa das Maximum an *para*-Säure erreicht, denn bei 100° ist das Verhältnis der Isomeren nicht wesentlich verschieden von dem bei 75°. Da letztere Temperatur willkürlich ge-

wählt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, daß bereits bei einer etwas niedrigeren Temperatur dieselben Zahlen sich einstellen würden. Über 100° sind wir bei diesen Versuchen nicht gegangen, weil die Bildung von Disulfosäuren dabei zu befürchten war, wofür in den vorliegenden Versuchen bereits Andeutungen vorliegen (s. S. 2513).

Ein Einfluß der Konzentration der Säure existiert nicht. Innerhalb der Versuchsfehler stimmen die Versuche, welche mit 100-prozentiger und mit 96-prozentiger Säure angestellt sind, überein. Bei 100° wurde sogar noch weiter mit der Konzentration heruntergegangen (Versuche 20 und 21), ohne daß ein wesentlicher Einfluß hervortrat.

Dagegen zeigt sich der Einfluß von der Menge der Säure ganz deutlich. Wenn die Gewichtsverhältnisse von Toluol und Säure 1 : 1 oder 1 : 2 gewählt werden, wird selbstverständlich nicht alles Toluol sulfoniert. Hier findet also am Schluß des Versuches die Sulfonierung mit der minimalen Konzentration statt, womit überhaupt noch Sulfonierung möglich ist. Ob hierbei anfänglich Säure von 100 % oder von 96 % benutzt wurde, ändert hieran nichts, da im ersten Falle die Sulfonierung nur etwas weiter geht. Wir fanden bei 100° bei Anwendung von Säure von 96 % die Endkonzentration von Schwefelsäure + Wasser zu 18.8 % Wasser, bei Anwendung von 100-prozentiger Säure zu 19.6 % Wasser, im Mittel also etwa zu 1 Mol Wasser auf 0.83 Mol Schwefelsäure. Bei Anwendung von 6 Gew.-Teilen Säure auf 1 Gew.-Teil Toluol löste sich alles Toluol auf, ausgenommen bei 0°, da hier der Sulfonierungsprozeß so verlangsamt war, daß sogar nach 7-stündigem Schütteln noch nicht alles Toluol verschwunden war. Es stellt sich nun ganz deutlich heraus, daß bei Anwendung von weniger Schwefelsäure der Prozentgehalt an *para*-Säure einige Prozente höher ist, als bei Anwendung von mehr Säure, und zwar ist dies bei allen Temperaturen der Fall.

Ganz auffallend ist der Einfluß von einem sehr großen Überschuß an Schwefelsäure, welcher bei 0° erheblich weniger *para*-Säure ergibt, bei 35° keinen Einfluß hat, bei 75° und 100° dagegen die Menge der *para*-Säure erhöht. Der scheinbar höhere Gehalt an *meta*-Verbindung in den Versuchen 5, 5a, 10 und 22 muß wohl einer beginnenden Bildung von Disulfosäure zugeschrieben werden, da dieselbe bei der hier befolgten Bestimmungsmethode als *meta*-Säure gefunden wird (s. S. 2513).

Es scheint daher, daß der die *ortho*-Bildung beschleunigende Einfluß der großen Menge Schwefelsäure durch die höhere Temperatur kompensiert, ja sogar überkompensiert werden kann. Es läßt sich

zwar mutmaßen, daß genannter Einfluß in einer Bindung von Wasser besteht, jedoch läßt sich hierüber vorläufig nichts genaues aussagen. Wie aus Tabelle V hervorgeht, handelt es sich aber immer nur um eine Variation des *para*-Gehaltes von nur wenigen Prozenten (vergleiche auch die Versuche 19, 20 und 21); nur bei 0° um mehr als 10 %.

Für die Bildung von mehr *para*-Säure bei 75° und 100° kann auch teilweise der Umstand herangezogen werden, daß die *ortho*-Säure rascher in die *para*-Säure übergeht als umgekehrt (S. 2518 ff.).

Näherer Beweis für die Anwesenheit von *meta*-Toluolsulfosäure im Sulfonierungsprodukt von Toluol.

Wiewohl in obenstehenden Untersuchungen die Menge der *meta*-Säure im Sulfonierungsprodukt mittels des zweiten Erstarrungspunktes quantitativ bestimmt wurde, so muß doch bemerkt werden, daß der in dieser Weise geführte Nachweis, daß genanntes Produkt wirklich die *meta*-Säure enthält, nur dann einwurfsfrei ist, wenn das Gemisch der Sulfochloride, dessen zweiter Erstarrungspunkt bestimmt wird, völlig frei von anderen Substanzen als den drei Isomeren ist, da alle Verunreinigungen genannten Punkt herunterdrücken und daher als *meta*-Verbindung bestimmt werden. Wir haben es uns daher obliegen lassen, einerseits zu beweisen, daß das Gemisch der Sulfochloride in der Tat keine Fremdstoffe enthält, und andererseits aus genanntem Gemisch die *meta*-Säure zu isolieren, was bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen war.

Als Fremdstoffe, die sich bei den Sulfochloriden vorfinden können, kommen in Betracht:

1. Phosphorverbindungen durch unvollständige Zersetzung der Phosphorchloride im Sulfochloridgemisch zurückgeblieben. Wir haben einige dieser Gemische mit verdünnter Kalilauge zersetzt und die erhaltene Lösung in üblicher Weise mit Molybdänflüssigkeit geprüft. Die Reaktion auf Phosphorsäure fiel immer negativ aus. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß man zur sicheren Zersetzung der Phosphorchloride ziemlich viel Eiswasser anwenden muß. Die Sulfochloride selbst sind sehr unempfindlich gegen Eiswasser; sogar nach mehrstündigem Stehen damit hatte sich der Anfangserstarrungspunkt eines Gemisches derselben nicht geändert.

2. Disulfosäuren. Die Sulfonierung des Toluols über die Bildung von Monosulfosäuren hinaus war am ehesten zu erwarten bei den Versuchen, in welchen ein sehr großer Überschuß an Schwefelsäure angewandt wurde. Wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht, enthielt das Gemisch der Sulfochloride bei diesen ungünstig-

sten Bedingungen in der Tat geringe Mengen Disulfochloride. Im Gemisch der Sulfochloride wurde das Chlor bestimmt durch Verseifung mittels alkoholischen Kalis und Titrierung des Chlorions nach Volhard.

Das Gemisch der Sulfochloride von Versuchen 5 und 22 gab folgendes Resultat:

Versuch 5: Abgewogen 0.2920 g des abgesogenen Öles; Ag-Lösung: 15.48 ccm $^1/_{10}$-*n*. = 0.0549 g Cl oder 18.8 %.

Versuch 22: Abgewogen 0.5298 g des abgesogenen Öles: Ag-Lösung: 34.09 ccm 0.1071-*n*.; zurücktitriert mit 8.19 ccm 0.1025-*n*. Rhodanlösung.

Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.8.

Die 0.2 % Cl zu viel entsprechen etwa 3.4 % Disulfosäure, was auch in dem viel höheren *meta*-Gehalt zum Ausdruck kommt.

Bei den übrigen Versuchen dürfte also der Gehalt an Disulfosäuren minimal sein; siehe übrigens auch die Chlorbestimmungen bei den Versuchen 25, 27, 29, 35, 39.

3. Benzol- oder Xylol-sulfosäuren, wenn das zur Sulfonierung verwendete Toluol nicht völlig frei von Benzol oder Xylol war. Bemerkt muß zunächst werden, daß das Toluol, welches zu vorstehenden Versuchen verwendet wurde, sorgfältig aus einer großen Menge fraktioniert wurde und innerhalb 0.2° überdestillierte. Wir haben aber auch Toluol dargestellt aus ganz reinem, bei 45° schmelzendem *p*-Toluidin, wie es bereits von van der Laan[1]) ausgeführt war, nämlich durch Überführung in *p*-Tolylphenylhydrazin und Zersetzung desselben durch Kupfersulfatlösung. Das so gewonnene Toluol mußte also jedenfalls frei von Benzol und Xylol sein. Dieses Toluol wurde zur Sulfonierung bei Versuch 18 benutzt; da das Resultat ganz gleich war mit dem von Versuch 19, welcher mit nur rektifiziertem Toluol angestellt wurde, so folgt hieraus die Abwesenheit von Benzol und Xylol in letztgenanntem Produkt.

Es wurde nun aber auch noch die *m*-Toluolsulfosäure in der Form ihres Amids isoliert. Dazu bestimmten wir zuerst die Löslichkeitsverhältnisse der reinen Amide der drei Toluolsulfosäuren. Hierbei stellte sich heraus, daß das *m*-Amid in Wasser viel löslicher ist als die beiden anderen[2]); bei 25° fanden wir:

o-Amid	. . . . .	1.624 g pro Liter Lösung
m- »	. . . . .	7.812 » » » »
p- »	. . . . .	3.156 » » » »

[1]) R. 26, 6 [1907].

[2]) Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 100.

Weiter ist die Löslichkeit des *m*-Amids in Chloroform noch größer und weicht noch mehr von derjenigen der anderen Amide in diesem Lösungsmittel ab. Wir stellten nun ein Gemisch der drei Sulfamide dar, enthaltend 10 g *p*-Amid und je 2 g der zwei anderen. Dieses Gemisch digerierten wir zunächst mit soviel Wasser von ca. 25°, daß alles *m*-Amid in Lösung gehen konnte, und schüttelten die Lösung danach mit Chloroform einmal aus. Den Chloroform-Rückstand behandelten wir in gleicher Weise. Durch dreimalige Wiederholung dieser Operationen erhielten wir eine Krystallmasse, welche bei 104° schmolz; durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 107°, und diese Krystalle, gemischt mit reinem *m*-Sulfamid, schmolzen bei 108°. Es war also gelungen, das *m*-Amid rein aus dem Gemisch zu gewinnen.

Nun wurden 100 g Kaliumsalz, erhalten bei einer Sulfonierung von Toluol bei 100° (wobei der *meta*-Gehalt am größten ist) in Bearbeitung genommen. Das Salz wurde zunächst in Sulfochloride umgewandelt und hieraus, durch stufenweise Abkühlung der Schmelze, der größte Teil des *p*-Sulfochlorids entfernt. Wir bekamen so etwa 25 g eines Öls mit einem Erstarrungspunkt von ± 30°, welches also noch ca. 40% *p*-Chlorid enthielt. Da das ursprüngliche Gemisch der Sulfosäuren etwa 8% *m*-Säure enthält und dieses sich in den 25 g Sulfochloridöl angehäuft haben muß, so enthält dies also ± 8 g *m*-Sulfochlorid, also jedenfalls genug, um es zu isolieren, falls es überhaupt darin anwesend ist.

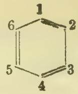
Die 25 g obiger Sulfochloride wandelten wir durch Behandlung mit konzentriertem Ammoniak in Sulfamide um. Zunächst geht alles in Lösung; durch Zufügen von Salzsäure werden die Sulfamide gefällt. Diese wurden mit 400 ccm kaltem Wasser die Nacht über in Berührung gelassen und dies noch einmal wiederholt. Die so erhaltene 800 ccm-Lösung wurden nun mit Chloroform ausgeschüttelt und weiter so wie oben verfahren. Der Schmelzpunkt der sukzessiven Krystallisationen erhöhte sich nach viermaliger Wiederholung auf 107° und änderte sich durch Umkrystallisieren aus Chloroform dann nicht mehr. Da auch die Mischprobe mit reinem *m*-Sulfamid keine Änderung des Schmelzpunktes herbeiführte, ist die Krystallisation als reines *m*-Toluolsulfamid zu betrachten. Wir glauben also, hiermit den endgültigen Beweis geführt zu haben, daß bei der Sulfonierung von Toluol auch die *m*-Sulfosäure entsteht.

Hieran möchte ich folgende Bemerkung knüpfen. Boeseken und Holleman[1]) haben die Ursache vom Vorkommen der zwei

---

[1]) Holleman, Die direkte Einführung etc., S. 475.

Substitutionstypen im monosubstituierten Benzol, nämlich das eine Mal nach *para-ortho*-Stellen, das andere Mal nach der *meta*-Stelle dadurch zu erklären versucht, daß der bereits vorhandene Substituent entweder die Geschwindigkeit der Substitution an dem konjugierten System der Doppelbindungen 1—4 beschleunigt oder verkleinert:



Im ersten Fall entstehen *para*- und *ortho*-Verbindungen; im zweiten Fall hauptsächlich die *meta*-Verbindung. Nun habe ich aber bewiesen[1]), daß die Methylgruppe am schwächsten die Substitution nach *para-ortho*-Stellen beschleunigt, die Hydroxylgruppe am stärksten. Man darf daher erwarten, daß im Toluol auch noch Substitution nach der *meta*-Stelle stattfinden kann, da hier die Geschwindigkeit der Substitution nach dem *para-ortho*-Typus nicht so vorherschend ist, daß nicht auch noch bestimmbare Mengen der *meta*-Verbindung sich gleichzeitig bilden können. Dagegen ist für Phenol zu erwarten, daß hier so gut wie ausschließlich die Substitution nach *para-ortho*-Stellen stattfinden wird, weil hier letztere ungleich viel geschwinder als nach der *meta*-Stelle verlaufen muß. Das Experiment hat diese Erwartungen in diesem Falle vollauf bestätigt, da in der Tat sowohl bei der Nitrierung als bei der Sulfonierung von Toluol einige Prozente *meta*-Verbindung entstehen, dies dagegen bei Phenol niemals gefunden wurde. So hat Obermiller[2]) vor kurzem wieder vergeblich nach der *meta*-Phenolsulfosäure im Sulfonierungsprodukt von Phenol gesucht.

Sulfonierung von Toluol mit Chlorsulfonsäure.

Hierbei wurde die berechnete Menge frisch destillierter Chlorsulfonsäure in sehr feinen Tröpfchen langsam zu Toluol getropft, welches auf — 30°, 0° oder + 35° gehalten wurde. Die Einwirkung ist namentlich im Anfang sehr heftig, so daß es schwierig ist, die Temperatur konstant zu halten. Da sich beim Ausgießen in Wasser ergab, daß direkt auch Sulfochlorid gebildet war, haben wir dieses Ausgießen unterlassen und zum Reaktionsgemisch sofort Phosphorpentachlorid gefügt und zwar so lange, bis eine neue Menge kein Aufbrausen von Salzsäuregas mehr verursachte. Dann erst gossen wir in Wasser aus und behandelten weiter, wie auf S. 2508 beschrieben worden ist. Es hatte kein Chlor den Kern substituiert, denn wenn das bei

---

[1]) Holleman, Die direkte Einführung etc. S. 466. [2]) A. 381, 114 [1911].

35° erhaltene Sulfonierungsprodukt in Sulfamide umgewandelt wurde, erwiesen sich diese bei der Beilsteinschen Probe absolut chlorfrei.

Nur der Chlorgehalt der Sulfochloride, die aus dem Reaktionsprodukt bei 35° gewonnen waren, stimmte mit dem berechneten Gehalt.

Versuch 23: Abgewogen 0.3298 g; Silberlösung 17.25 ccm $^1/_{10}$-*n* = 0.0612 g Cl oder 18.6%; ber. 18.6.

Dagegen enthielten die anderen Sulfochlorid-Gemische viel zu wenig Chlor; das bei 0° und — 30° gewonnene Produkt 13.6 bezw. 12.3%. Wahrscheinlich muß dies der Bildung von Tolyldisulfon zugeschrieben werden; wir haben dies aber nicht näher untersucht.

Also kommt nur das bei 35° gewonnene Produkt zur Vergleichung mit den übrigen Sulfonierungen in Betracht, und zwar am ehesten mit Versuch 10, weil bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure ein eventueller Einfluß des Wassers ausgeschlossen ist und dieser bei einem sehr großen Überschuß von Schwefelsäure auch gering sein dürfte. Tabelle VI gibt die erhaltenen Resultate.

Tabelle VI.

Nr.	Temp.	Verhältnis der Isomeren *p*	*m*	*o*	Sulfonierungsmittel	% Cl der Sulfochloride
10	35°	63.1	6.3	30.6	Schwefelsäure	18.6; ber. 18.6
23	35°	58.8	3.8	37.5	Chlorsulfonsäure	18.6

Analytischer Beleg zu Versuch 23: Anfangserstarrungspunkt 44.7°. Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 35.2°, entsprechend 46.9% *para*. Von diesem Öl wurden 6.5696 g abgewogen, enthaltend also 3.0811 g *para* und 3.4885 g *ortho* + *meta*. Zugefügt 0.9552 g *o*-Sulfochlorid; Summa 4.4437 g.

Dieses Gemisch hatte seinen zweiten Erstarrungspunkt bei — 1.7°, woraus sich für den *meta*-Gehalt des Reaktionsproduktes 3.8% berechnet.

Obwohl also eine deutliche Differenz in den Resultaten der Versuche 10 und 23 besteht, bleibt doch der Gehalt an *para*-Säure vorherrschend; es läßt sich also auch durch Chlorsulfonsäure keine ansehnlich vermehrte Bildung der *ortho*-Säure erzwingen.

Einfluß von Salz-Zusätzen.

Holdermann[1]) hat bereits Toluol sulfoniert unter Zusatz von Mercurosulfat, doch konnte er dadurch keine Änderung im Verhältnis der Isomeren herbeiführen. Da dieser Forscher aber keine Kontroll-

[1]) B. 39, 1252 [1906]

bestimmung ohne Salzzusatz ausführte, keine Temperaturangabe machte und seine analytische Methode sehr mangelhaft war, so schien es notwendig, diesen Versuch von neuem anzustellen. Auch benutzte er Schwefelsäure mit 8 % Anhydridgehalt, wodurch teilweise Bildung von Disulfosäure wahrscheinlich ist.

Wir arbeiteten unter Zusatz von Kalium-, Mercuro- und Silbersulfat. Ersteres Salz wurde in einer Konzentration von 1 Tl. auf 5 Gewichtsteile Schwefelsäure von 96 % angewandt. Die beiden anderen, welche in Schwefelsäure ziemlich schwer löslich sind, wurden in solcher Menge ins Sulfonierungsgefäß gebracht, daß stets ein Teil derselben ungelöst blieb, die Flüssigkeit also fortwährend damit gesättigt war. Durch ein Versehen wurde die Temperatur statt auf 75° auf 65° gehalten.

Die Untersuchung der Sulfonierungsprodukte geschah wie gewöhnlich. Beim Neutralisieren mit Bariumcarbonat fiel bereits alles Quecksilber aus, nicht aber alles Silber. Dieses wurde daher noch mit einer Kochsalzlösung ausgefällt.

Tabelle VII enthält eine Zusammenstellung der Versuche.

Tabelle VII.

Sulfonierung unter Salzzusatz. Temp. 65°. Konzentration der Säure 96%.

Nr.	Toluol: H_2SO_4 in Gewichtsteilen	Salz	Gehalt des Sulfonierungsprodukts an *p*	*m*	*o*	
11	1 : 1	kein	75.4	6.3	18.3	Temp. 75°
14	1 : 6.4	kein	72.8	7.0	20.2	Temp. 75°
24	1 : 1	K_2SO_4	76.1	5.1	18.8	Alle diese Versuche sind von Hrn. Caland angestellt.
25	1 : 6	»	74.1	6.1	19.8	
26	1 : 1	Hg_2SO_4	77.1	4.5	18.4	
27	1 : 6	»	73.4	5.4	21.2	
28	1 : 1	Ag_2SO_4	80.6	7.6	11.8	
29	1 : 6	»	75.1	5.2	19.7	

Analytische Belege zu Tabelle VI.

Versuch 24. Anfangserstarrungspunkt der Sulfochloride 54.9°; Anfangserstarrungspunkt des abgesogenen Öls 49.3°. Hiervon abgewogen 1.7391 g; zugefügt 0.4743 g *o*-Chlorid. Zweiter Erstarrungspunkt dieses Gemisches — 3.6°.

Versuch 25. Anfangserstarrungspunkt 53.8°; das abgesogene Öl hatte einen zweiten Erstarrungspunkt bei — 7.6°. Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.2767 g; diese brauchten 14.54 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung: Cl gef. 18.6, ber. 18.6 %.

Versuch 26. Bei diesem und den drei folgenden Versuchen wurde erst kontrolliert, ob die Mercuro- und die Silbersalze der Toluolsulfosäuren nicht

in Wasser unlöslich waren, also nicht durch Auskochen in Lösung zu bringen waren. Es zeigte sich aber, daß eine Lösung der Kalium-Toluolsulfonate weder durch Mercuronitrat-, noch durch Silbernitratlösung getrübt wurde. Anfangserstarrungspunkt 55.4°; das abgewogene Öl hatte seinen zweiten Erstarrungspunkt bei — 6.1°.

Versuch 27. Anfangserstarrungspunkt 53.4°; das abgesogene Öl hatte einen zweiten Erstarrungspunkt bei — 6.4°. Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.2438 g; 12.81 ccm $^1/_{10}$-*n*. Ag-Lösung; Cl gef. 18.7 %, ber. 18.6 %.

Versuch 28. Anfangserstarrungspunkt 57.3°; abgewogen 1.0787 g des Produkts; zugefügt 0.4498 g *o*-Chlorid; der zweite Erstarrungspunkt dieses Gemisches lag bei — 3.6°.

Versuch 29. Anfangserstarrungspunkt 54.4°; zweiter Erstarrungspunkt des abgesogenen Öls — 6.6°. Chlorbestimmung im Öl: Abgewogen 0.3760 g; 19.69 ccm $^1/_{10}$-*n*. Ag-Lösung; Cl gef. 18.6 %, ber. 18.6 %.

Aus diesen Versuchen geht daher hervor, daß das Verhältnis der Isomeren durch Salzzusatz beim Sulfonieren keine wesentliche Änderung erfährt. Da der *meta*-Gehalt ohne und mit Salzzusatz ungefähr gleich ist, gibt dies eine Kontrolle dafür, daß durch genannten Zusatz keine anderen Produkte gebildet sind. Die Chlorbestimmungen zeigen, daß auch keine Disulfosäure gebildet wird.

Reziproke Umwandlungen von *o*- und *p*-Toluol-sulfosäure.

Da in manchen Fällen gefunden ist, daß isomere Sulfosäuren sich in einander umwandeln können, erhob sich die Frage, ob dies nicht auch bei den Toluolsulfosäuren der Fall sei. Die Möglichkeit war dadurch gegeben, daß primär bei der Sulfonierung des Toluols nur eine Sulfosäure entstehn und diese sich im Verlauf des Versuches in die anderen umwandeln konnte. Die hierunter beschriebenen Versuche geben auf diese Frage eine unzweideutige, verneinende Antwort.

Als die *m*-Toluolsulfosäure in der Form ihres Bariumsalzes 6 Stunden lang mit ihrem fünffachen Gewicht an Schwefelsäure auf 100° gehalten wurde, war sie ganz unverändert geblieben, denn der Erstarrungspunkt ihres Sulfochlorids wurde bei 11.7° gefunden, also zusammenfallend mit dem Erstarrungspunkt des reinen *m*-Toluolsulfochlorids. Man darf daher annehmen, daß eine Umwandlung der *m*-Säure auch bei niedrigerer Temperatur gewiß nicht stattfindet.

Mit Bezug auf die Umwandlung der *p*-Säure stellten wir die in Tabelle VIII zusammengefaßten Untersuchungen an.

Da Hr. Wibaut für diese Versuche das aus *p*-Sulfochlorid dargestellte Präparat benutzte (vgl. S. 2505) vom Erstarrungspunkt 66.0°, entsprechend 1.5 % *o*-Säure, sind die von ihm bestimmten *o*-Zahlen um 1.5 zu vermindern, die *p*-Zahlen entsprechend zu erhöhen.

Tabelle VIII. Umwandlung der *p*-Toluol-sulfosäure.

Nr.	Temperatur °	Verhältnis in Mol. im Gemisch *p*-Säure: H_2SO_4: H_2O	Verhältnis der Isomeren *p*	*o*	Anfangs-erstarrungs-punkt °	Dauer des Versuches	Angestellt von	Verwendet
30	35	1 : 6.1 : 3.7	98.5	1.5	66.0	35 Stdn.	W	freie Sulfos.
31	75	1 : 4.4 : 1.7	96.8	3.2	65.2	40 »	»	» »
32	75	1 : 37.4 : 8.5	96.8	3.2	65.2	21 »	»	» »
33	75	1 : 37.4 : 8.5	96.0	4.0	64.6	21 »	»	$BaSO_4$ zugef.
34	100	1 : 10.5 : 2.5	86.6	13.4	60.4	6 »	C	Ba-Salz
35	100	1 : 10.5 : 2.5	85.8	14.2	59.9	30 Min.	»	»
36	100	1 : 14.2 : 7.3	87.7	12.3	60.6	4 Stdn.	W	»
37	100	1 : 36.6 : 8.1	61.8	39.2	46.8	1½ »	»	»

Bei Versuch 35 wurde eine Chlorbestimmung im Sulfochlorid-Gemisch gemacht: Abgewogen 0.6328 g; 33.96 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung; gef. 18.79 % Cl, ber. 18.6 %. Es hat also eine sehr geringe Bildung von Disulfosäure stattgefunden (etwa 3 %), welche also viel zu klein ist, um die Lage des Anfangserstarrungspunktes bei 59.9° (anstatt 66.7° des reinen *p*-Chlorids) zu verursachen.

Die Umwandlung der *p*- in die *o*-Säure wird also nur bedeutend, wenn erstgenannte Säure bei 100° mit einem großen Überschuß an Schwefelsäure erhitzt wird. Da die *m*-Säure ganz unverändert blieb, ist anzunehmen, daß dieselbe auch nicht umgekehrt bei der Umwandlung der *p*-Säure entsteht. Siehe übrigens auch unten.

Die Umwandlung der *o*-Säure ist, wenigstens bei 100°, viel bedeutender wie die der *p*-Säure, wie sich aus Tabelle IX ergibt.

Tabelle IX. Umwandlung der *o*-Toluol-sulfosäure.

Nr.	Temperatur °	Verhältnis in Mol. im Gemisch *o*-Säure: H_2SO_4: H_2O	Verhältnis der Isomeren *p*	*o*	Anfangs-erstarrungs-punkt °	Dauer des Versuches	Angestellt von	Verwendet
38	35	1 : 4.4 : 1.7	0.7	99.3	9.6	23 Stdn.	W	freie Säure
39	100	1 : 9.8 : 2.4	56.3	43.7	43.0	6 »	C	Ba-Salz
40	100	1 : 14.2 : 7.3	59.8	40.2	44.9	6 »	W	»
41	100	1 : 36.6 : 8.1	63.2	36.8	47.2	4 »	»	»
42	75	1 : 40.0 : 1.3	±29	71	19.4	24 »	»	freie Säure
43	75	1 : 44.4 : 1.7	13.5	86.5	—	24 »	»	» »

Bei Versuch 43 mußten wir mit *p*-Chlorid mischen, um den ersten Erstarrungspunkt bestimmen zu können.

Abgewogen 1.5962 g Chloridgemisch + 1.412 g *p*-Chlorid, enthaltend 1.5 % *o*-Chlorid (Erstarrungspunkt 66.0°). 1. Erstarrungspunkt 40.9°. 2. Erstarrungspunkt (an einer anderen Mischung bestimmt) — 0.6°, anstatt + 1.0°. Diese Erniedrigung des zweiten Erstarrungspunktes wird durch die Bildung von etwas Disulfosäure, durch die lange Dauer des Versuches entstanden, verursacht, denn eine Chlorbestimmung im Sulfochloridgemisch gab 19.1 %, anstatt 18.6 % Cl.

Bei Versuch 39 bestimmten wir den 2. Erstarrungspunkt, der bei + 0.9° gefunden wurde, also nahezu zusammenfällt mit dem binären Eutektikum *para-ortho* (+ 1.0°). Es hat sich also bei dieser Umwandlung keine *m*-Säure gebildet. Eine Chlorbestimmung gab Abwesenheit von Disulfosäure: Abgewogen 0.2335 g Sulfochlorid; 12.23 ccm $^1/_{10}$-*n*. Silberlösung.

Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.6.

Aus diesen Umwandlungsversuchen, im Zusammenhang mit den Sulfonierungen, geht also ganz bestimmt hervor, daß die drei Toluolsulfosäuren primär aus Toluol und Schwefelsäure sich bilden müssen. Bei 35° und 75° ist die Umlagerung der *o*- und *p*-Säure in einander minimal, selbst nach sehr langer Versuchsdauer, so daß die bedeutenden Mengen *o*- und *p*-Säure, welche sich bei der Sulfonierung bilden, nicht durch Umlagerung entstanden sein können. Bei 100° wird allerdings die Umlagerung einen gewissen Einfluß auf das Verhältnis der Isomeren gehabt haben. Man wird also den Mechanismus der Toluol-Sulfonierung durch folgendes Schema vorstellen können:

$$\text{Toluol + Schwefelsäure} \begin{cases} \nearrow p\text{-Toluolsulfosäure} \\ \qquad\quad \updownarrow \\ \rightarrow o\text{-Toluolsulfosäure.} \\ \searrow m\text{-Toluolsulfosäure} \end{cases}$$

Es sind schließlich noch folgende Bemerkungen zu machen:

1. Die reziproke Umwandlung der *p*- und *o*-Toluolsulfosäuren ist eine rein intramolekulare Reaktion und ist nicht durch Rückbildung von Toluol, etwa nach dem Schema *p*-Säure ⇄ Toluol ⇄ *o*-Säure zu erklären; denn wenn Toluol intermediär gebildet würde, so sollte bei dieser Umlagerung *m*-Säure entstehen, was nicht der Fall ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit Polaks[1]) Untersuchung über die Bil-

[1]) R. **29**, 416 [1910].

dung und Umwandlung der Benzoldisulfosäuren aus Monosulfosäure, welche Vorgänge er durch das Schema

Benzolmonosulfosäure → *m*-Disulfosäure ⇅ *p*-Disulfosäure

am besten erklären konnte.

2. Auch hier findet man die Tatsache wieder, ganz wie bei Polaks Untersuchung, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden in einander umwandelbaren Säuren sehr schwierig einstellt. Die Umwandlung geht bei 75° sogar noch äußerst langsam, aber auch bei 100° erreicht man nur bei einem großen Überschuß an Säure (Versuche 37 und 41) nahezu dasselbe Verhältnis $o:p$, wenn von den zwei Säuren ausgegangen wird.

3. Aus dem Vergleich der Versuche 34—37 und 39—41 mit den Versuchen 17—22 ergibt sich, daß bei der Sulfonierung von Toluol das Verhältnis $o:p$ anders ist als bei den Umlagerungsversuchen. Dies ist namentlich der Fall bei den Versuchen 22, 37 und 41. Ich muß hier jedoch erwähnen, daß Hr. Caland bei einem Versuch bei 100°, als er 1 Teil Toluol mit 20 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 96 % sulfonierte, 66.9 % *p*-Säure erhielt, also näher liegend beim Gleichgewichtsverhältnis. Jedoch haben wir dies nicht aufs neue erhalten können. Welche Umstände hier obwalten, wird durch ein erneutes Studium erforscht werden müssen.

Wyk aan Zee, Juli 1911.

---

324. Johannes Thiele: Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 1. August 1911.)

Im hiesigen Chemischen Institut sind seit einiger Zeit Untersuchungen über die Konstitution der in der Überschrift genannten Verbindungen im Gange, deren experimentelle Ergebnisse später an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Sie gingen davon aus, daß die Formulierung gewisser Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf Ketone als Hydrazoverbindungen mit den sonstigen Erfahrungen nicht recht vereinbar sei, daß vielmehr richtige Hydrazone vorliegen dürften. Also z. B.:

COOR | C:N.NH$_2$ | CH$_3$ und nicht COOR | C<(NH)(NH) | CH$_3$.

Da Staudinger und Kupfer[1]) im letzten Hefte der Berichte zu dem gleichen Schlusse gekommen sind, so bin ich genötigt, die Folgerungen schon jetzt zu veröffentlichen.

Da die fraglichen Hydrazone bei der Oxydation glatt in Diazoverbindungen übergehen, so können diese keinen Dreiring enthalten, es ist in ihnen vielmehr ein fünfwertiges Stickstoffatom anzunehmen, genau wie in den aromatischen Diazoverbindungen:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C:N\vdots N \quad \text{und} \quad C_6H_5.\underset{\underset{\displaystyle Cl}{\cdot}}{N}\vdots N$$

Die Oxydation der fraglichen Hydrazone verliefe dann zunächst genau wie die der *as.-sek.*-Hydrazine, nur daß im letzteren Falle das Oxydationsprodukt sich zu einem Tetrazon polymerisiert[2]):

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C:N.NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C:N\vdots N$$

$$\text{und} \quad 2\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>N.NH_2 \longrightarrow \left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N.N:\right)_2.$$

Die Beständigkeit der nicht polymerisierten Form (Diazoverbindung) dürfte wohl durch die Doppelbindung C:N bedingt sein. Ganz analog existiert das zweiwertige Kohlenstoffatom auch nur, wenn es doppelt gebunden ist, z. B. im Kohlenoxyd und in den Isonitrilen, während überall, wo es an zwei einwertige Radikale gebunden ist, es durch Polymerisierung oder Addition verschwindet.

Mit dieser Formel stehen die bekannten Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen gut in Einklang; die Einwirkung von Säuren z. B. wäre auf intermediäre Bildung eines Diazoniumsalzes zurückzuführen:

$$>C:N\vdots N \longrightarrow >CH.\underset{\underset{\displaystyle Cl}{\cdot}}{N}\vdots N \longrightarrow >C<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

usw. Die Additionsfähigkeit des Komplexes $>C:N\vdots N$ muß ähnlich groß sein, wie die der Ketene.

Gegen die Ringformel der Diazoverbindungen wäre anzuführen:

1. Die Bildung aus und der Übergang zu Hydrazonen der Formel $>C:N.NH_2$,

$$\overset{H}{>}C<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}$$ müßte sich sehr leicht in die Hydrazoform umlagern,

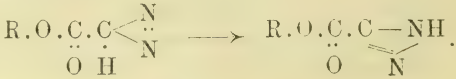
d. h. in $>C<\begin{matrix}NH\\ \vdots\\ N\end{matrix}$. Diese Umlagerung sollte besonders leicht bei dem

---

[1]) B. **44**, 2197 [1911].

[2]) Ich gedenke zu untersuchen, ob nicht auch die einfachen Dialkyldiazoniumverbindungen $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N\vdots N$ existenzfähig sind.

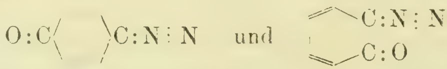
Diazoessigester stattfinden, weil dadurch die Doppelbindungen in konjugierte Stellung kämen:



Diese Umlagerung glaubten Hantzsch und Lehmann[1]) beobachtet zu haben, sie findet aber bekanntlich nicht statt[2]).

3. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Azo-Bindung N:N sollten chemische Reaktionen dort angreifen. Das ist aber niemals der Fall (vergl. Bildung von Fünfringen aus Diazoessigester). Als die einzige Reaktion dieser Art wurde bisher die Reduktion angesehen, die aber, wie eben Staudinger zeigte, anders verläuft.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Chinondiazide analog zu formulieren wären als:



und daß vielleicht auch für das Stickoxydul die Diazoniumformel O:N ⋮ N in Betracht zu ziehen wäre. Mit der Bildung aus Nitramid bezw. Ammoniumnitrat oder aus *sek.-as.*-Hydrazinen mit salpetriger Säure wäre sie durchaus verträglich.

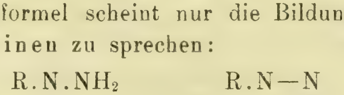
Die Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide sind offenbare Analoga der aliphatischen Diazoverbindungen; ihre Konstitution ist HN:N ⋮ N resp. R.N:N ⋮ N.

Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure sollte Triimid liefern, wenn sie einen Ring enthält. Statt dessen entstehen Ammoniak und Stickstoff, was mit der neuen Formel selbstverständlich ist:

$$HN:N \vdots N \longrightarrow HN:N.NH_2{}^{3)} \longrightarrow H.NH_2 + N_2,$$

da Körper mit der Atomgruppierung HN:N. erfahrungsgemäß immer Stickstoff abspalten.

Für die Ringformel scheint nur die Bildung der Azide aus den Nitroso-hydrazinen zu sprechen:



Dazu ist aber zu sagen, daß die Nitrosohydrazine und zwar zum Teil sehr glatt auch in Amin und Stickoxydul zerfallen[4]). Diese

---

[1]) B. **34**, 2513 [1901].

[2]) Curtius, Darapski und Müller, B. **41**, 3140 [1908].

[3]) Dieser Reduktionsverlauf entspricht vollkommen der Reaktion:

$$>C:N \vdots N \longrightarrow >C:N.NH_2.$$

[4]) J. Thiele, B. **41**, 2806 [1908]; A. **376**, 239.

Reaktion ist nur zu erklären, wenn intermediär eine Wanderung der Nitrosogruppe eintritt[1]), etwa nach:

$$\underset{\text{I.}}{\underset{NO}{R.N.NH_2}} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{\underset{N.OH}{R.N-NH}} \longrightarrow \underset{\text{III.}}{\underset{H\ \ H}{R.N.N.NO}} \longrightarrow \underset{\text{IV.}}{\underset{H}{R.N.N:N.OH}}.$$

Aus der Verbindung III könnte dann Amin und Stickoxydul entstehen, aus IV aber Azid, genau wie Diazomethan aus Isodiazomethanalkali[2]):

$$\underset{H\quad OH}{R.N.N:N} \longrightarrow R.N:N\vdots N + H_2O \qquad \underset{H\quad ONa}{H_2C.N:N} \longrightarrow H_2C:N\vdots N + HONa.$$

Tatsächlich geben die Bildungen von Azid einerseits, von Amin und Stickoxydul andererseits neben einander her, wenn man Nitrosohydrazine mit Essigsäure behandelt[3]).

Die Einwirkung von Grignards Reagens auf Azide führt zu Diazoamidoverbindungen[4]). Mit der Ringformel müßte man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen (I), daß bei der Anlagerung die Doppelbindung intakt bleibt, während die einfache gesprengt wird. Die neue Formulierung läßt die Entstehung der Diazoamidoverbindungen leicht voraussehen (II):

$$\text{I. } R.N\!<\!\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} \longrightarrow \underset{H}{R.N.N:N.R'} \qquad \text{II. } R.N:N\vdots N \longrightarrow R.N:N.N\!<\!\begin{matrix}H\\ R'\end{matrix}.$$

Auch bei der Bildung von Triazolen aus Aziden kommt man mit der Ringformel dazu, daß nicht die doppelte, sondern die einfache Stickstoffbindung gesprengt wird, während die Diazoniumformel die Bildung unsymmetrischer Triazole ohne weiteres verständlich macht.

Gegen die oben gegebenen Formeln könnte eingewendet werden, daß sie ein fünfwertiges Stickstoffatom enthalten, das nicht mit einem Ion verbunden ist. Aber derartige Stickstoffatome werden in den Nitroverbindungen ja ganz allgemein angenommen, ohne daß man darin eine Schwierigkeit findet.

Die vorgeschlagenen Formeln weichen von den bisherigen Ringformeln übrigens, wie ich glaube, nicht allzusehr ab, sie verhalten sich zu diesen wie die Diazoniumformel zu der Kekuléschen Diazoformel.

---

[1]) A. **376**, 243. [2]) l. c. 253.

[3]) Unveröffentlichte Versuche von Hrn. Sieglitz.

[4]) Dimroth, B. **38**, 670 [1905]; **39**, 3905 [1906].

325. J. v. Braun und W. Sobecki: Über primäre Dinitro-, Nitronitrit- und Dialdoxim-Verbindungen der Fettreihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die Übertragung der Viktor Meyerschen Darstellungsmethode der Nitrokörper aus Halogenalkylen auf solche Polyhalogenverbindungen der Fettreihe, welche die Halogenatome nicht allzu weit voneinander im Molekül enthalten, hat bekanntlich zu dem Resultat geführt, daß die Isolierung ihrer Umsetzungsprodukte mit Silbernitrit ihrer Zersetzlichkeit wegen entweder gar nicht durchführbar ist (wie beim Äthylenjodid) oder (wie beim Trimethylenjodid) außerordentliche Schwierigkeiten bietet[1]). Eine Reihe von Wahrnehmungen hat nun in den letzten Jahren den einen von uns zu der Überzeugung geführt, daß charakteristische Eigenschaften oder Umsetzungen gewisser, in einer Kohlenstoffkette befindlicher Gruppen leicht verloren gehen können durch die nahe Nachbarschaft einer zweiten — gleichen oder verschiedenen — substituierenden Gruppe, in voller Reinheit aber wieder zum Vorschein kommen, sobald die Entfernung im Molekül größer geworden ist. Das zeigt sich z. B. in der Spaltung der Bisimidchloride, $C_6H_5.C(Cl):N.(CH_2)_x.N:C(Cl).C_6H_5$, die erst dann einen glatten Verlauf nimmt, wenn x mindestens gleich 4 ist[2]), das tritt in dem Verhalten der Jodäther, $C_6H_5O.(CH_2)_x.J$, gegen Natrium zutage, wo die Würtzsche Reaktion mit steigendem x einen immer glatteren Verlauf nimmt[3]), und das prägt sich u. a. auch in dem Verhalten des 1.5-Pentamenthylendirhodanids, $CNS.(CH_2)_5.SCN$, aus, das im Gegensatz zum Äthylen- und Trimethylendirhodanid und in Anschluß an die Monorhodanverbindungen selbst bei höherer Temperatur beständig und daher unzersetzt flüchtig ist[4]).

Da nun die primären Mononitroderivate der Paraffine sich alle durch Beständigkeit auszeichnen und leicht zu erhalten sind, so war uns in hohem Grade wahrscheinlich, daß sich die Zersetzlichkeit des 1.3-Dinitropropans beim Übergang zu seinen Homologen allmählich verlieren müsse, und daß man, wenn nicht schon vom 1.4-Dijodbutan aus, so doch wahrscheinlich vom 1.5-Dijodpentan aus zu einem haltbaren Dinitrokörper gelangen würde. Diese Erwartung ging leichter in Erfüllung, als wir gedacht hatten, denn schon das 1.4-Dinitrobutan, $NO_2.(CH_2)_4.NO_2$, erwies sich als sehr leicht faßbar und durchaus beständig, und dasselbe zeigte sich natürlich auch bei den Homo-

[1]) Meyer und Keppler, B. 25, 1709 [1892]. [2]) B. 38, 2340 [1905].
[3]) B. **42**, 4541 [1909]. [4]) B. **43**, 550 [1910].

logen, von denen wir fürs erste das 1.5-Dinitro-pentan, $NO_2.(CH_2)_5.NO_2$, und das 1.10-Dinitro-decan, $NO_2.(CH_2)_{10}.NO_2$, in den Kreis der Untersuchung gezogen haben.

Diese Dinitroverbindungen, die sich in Bezug auf ihre Umsetzungen (z. B. mit salpetriger Säure, mit Brom, mit Diazosalzen) allen anderen primären Nitrokörpern ganz zur Seite stellen, sind natürlich nicht die einzigen Produkte der Reaktion zwischen Silbernitrit und den aliphatischen Dijodiden: sie werden begleitet erstens von den isomeren Salpetrigsäureestern, $NO.O.(CH_2)_x.O.NO$, mit deren Bildung ja von vornherein gerechnet werden mußte, zweitens aber erfreulicherweise auch von den gemischten Verbindungen, $NO_2.(CH_2)_x.O.NO$, über deren Bildung sich im voraus nichts Näheres vermuten ließ, die aber in Wirklichkeit in nicht schlechter Ausbeute (20—25 %) entstehen und durch fraktionierte Destillation recht bequem isoliert werden können. — Die Bildung der Nitro-nitrit-verbindungen ist deshalb wichtig, weil sie durch Reduktion leicht in Oxybasen, $NH_2.(CH_2)_x.OH$, übergeführt werden können, wodurch für diese letzteren, die in den höheren Reihen kaum bis jetzt zugänglich waren[1], sich endlich eine Gewinnungsmethode ergibt.

Noch wichtiger scheint uns indessen die Tatsache zu sein, daß auch die Dinitroverbindungen, die in einer Ausbeute von 50—60 % leicht gefaßt werden können, den Ausgangspunkt für eine weitere wichtige Klasse von Verbindungen, für die Dialdehyde der Fettreihe, bilden. Im Jahre 1899 hat Konowaloff[2]) an einigen Beispielen gezeigt, daß die Nitrogruppe durch Reduktion in die Oximgruppe verwandelt werden kann, und er hat auf diesem Wege z. B. den Mesitylenaldehyd aus Mesitylen durch Nitrierung und Reduktion dargestellt. Nachdem dieser Weg in den seither verflossenen 12 Jahren auffallenderweise von niemand beschritten worden ist, sind wir letzthin in Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Mitarbeitern dazu übergegangen, ihn auf seine allgemeine Gangbarkeit hin zu prüfen, und haben feststellen können, daß er in der Tat vielfach in unerwartet einfacher Weise von primären Halogenverbindungen über die zugehörigen Nitroderivate und Oxime zu Aldehyden führt, und daß dies insbesondere bei Dihalogenverbindungen der Fettreihe der Fall ist. Wir werden die gewonnenen Erfahrungen demnächst in Zusammenhang an anderer Stelle publizieren und beschränken uns im Folgenden blos darauf, die Bildung des Succindialdoxims, Glutardialdoxims

[1]) Die Reduktion der cyclischen Isoxime (Wallach, A. **324**, 281 [1902]) liefert sie, wie es scheint, nur in ganz schlechter Ausbeute.

[2]) C. **1899**, I, 597, 1074.

und Decandialdoxims aus Dinitro-butan-, -pentan und -decan zu schildern.

1.4-Dijod-butan und Silbernitrit.

Trägt man feingepulvertes Silbernitrit (3 Mol.) in mit wenig Äther vermischtes Dijodbutan (1 Mol.) ein, so findet schwache Erwärmung statt, die man bei Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig durch äußere Kühlung etwas mäßigt. Nach 24-stündigem Stehen unter mehrmaligem Umrühren ist die Umsetzung gewöhnlich beendet; sollte die ätherische Lösung noch schwach jodhaltig sein, so filtriert man, wäscht die Silbersalze gut mit Äther aus, konzentriert das Filtrat stark und läßt abermals 24 Stunden mit etwas Silbernitrit stehen. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die im Vakuum unter Hinterlassung eines nur ganz geringen zersetzten Rückstandes in den Grenzen von 60—190° siedet und durch fraktionierte Destillation sich in 3 Teile zerlegen läßt:

1. Einen bis 105° (15 mm) siedenden geringen Vorlauf, der im wesentlichen aus dem Dinitrit, $NO.O.(CH_2)_4.O.NO$, besteht.

2. Eine von 105—120° siedende Fraktion, welche der Hauptsache nach die Nitro-nitrit-verbindung, $NO_2.(CH_2)_4.O.NO$, enthält und 20—25 % (auf das Dijodbutan berechnet) beträgt.

3. Eine Hauptfraktion von 160—187°, deren Menge 50—55 % ausmacht und die aus fast reinem 1.4-Dinitro-butan besteht.

Analysenreines Dinitrobutan erhält man aus Fraktion 3 durch mehrmalige Destillation als fast farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit, die unter 13 mm bei 176—178° siedet und auch bei Abkühlung in Eis-Kochsalz nicht erstarrt.

0.1198 g Sbst.: 0.1396 g CO_2, 0.0602 g H_2O. — 0.1906 g Sbst.: 31.3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_4H_8N_2O_4$. Ber. C 32.22, H 5.41, N 18.92.
Gef. » 31.78, » 5.62, » 18.64.

Bei Zusatz von alkoholischem Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Nitrokörpers scheidet sich das in Alkohol unlösliche Natriumsalz in Form eines feinen Krystallbreies ab, der beim Erhitzen nur schwach verpufft. Beim Auswaschen mit Alkohol wird das Salz, wie es scheint, in geringem Maße hydrolysiert, denn selbst die aus dem völlig einheitlich siedenden Nitrokörper dargestellte Natriumverbindung ergab bei der Analyse einen etwas schwankenden, um 1—2 % zu geringen Gehalt an Natrium. Es ist bemerkenswert, daß sich dieselbe Erscheinung, wenn auch weniger ausgeprägt, auch beim Penta- und Dekamethylenprodukt wiederfindet, und daß eine noch geringere Aufnahmefähigkeit für Natrium das 1.3-Dinitropropan besitzt, dessen Analyse V. Meyer und Keppler (l. c.) einen Gehalt

von 15.56% Natrium anstatt 25.8% lieferte. Mit Silbernitrat liefert eine wäßrige Lösung des Dinitrobutannatriums einen weißen, langsam dunkel werdenden, mit Kupfer einen grünen, mit Blei einen weißen, käsigen Niederschlag, mit Ferrisalzlösungen entsteht eine tiefrote Färbung.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Brom nimmt Dinitrobutan in alkalischer Lösung vier Atome Brom auf; das sich fest abscheidende Bromid $NO_2.CBr_2.(CH_2)_2.CBr_2.NO_2$ wird am besten aus Ameisensäure umkrystallisiert. Es stellt in reinem Zustande glänzende Kryställchen dar vom Schmp. 100°.

0.2127 g Sbst.: 0.3446 g AgBr.

$C_4H_4N_2O_4Br_4$. Ber. Br 68.97. Gef. Br 68.95.

Die in der üblichen Weise dargestellte Dinitrolsäure ist ölig und auch die mit Hilfe von Diazosalzen erhältlichen, orange bis rot gefärbten *Bis*-Azoverbindungen zeigen wenig Tendenz zum Krystallisieren.

Im Gegensatz zum unbegrenzt haltbaren Dinitrobutan ist das in Fraktion 2 enthaltene Nitro-nitrit-produkt, das bei nochmaliger Destillation im wesentlichen um 110° herum (14 mm) siedet, leicht zersetzlich und zeigt schon nach kurzem Stehen den Geruch nach nitrosen Gasen, während es in ganz frischem Zustande angenehm ätherartig riecht. Seine Analyse ist mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft und liefert, wie bei der Zersetzlichkeit zu erwarten war, stets unter Abspaltung von Stickoxyden einen Mehrgehalt an Stickstoff. Sehr glatt läßt sich dagegen in reinem Zustande das durch Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitige Verseifung des Nitritkomplexes sich bildende δ-Oxy-butylamin $OH.(CH_2)_4.NH_2$ isolieren: trägt man die Nitronitritverbindung tropfenweise in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure ein, so findet sofort eine massenhafte Entwicklung von nitrosen Gasen statt. Man erwärmt unter Zusatz von etwas metallischem Zinn noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, macht alkalisch, schüttelt die Flüssigkeit mehre Male mit Chloroform aus und trocknet den Auszug über Kaliumcarbonat. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt das Amin als farblose Flüssigkeit von charakteristischem Fischgeruch, die begierig aus der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht. Sie siedet, übereinstimmend mit der Angabe Henrys, der die Base durch Reduktion des Cyan-propylalkohols $CN.(CH_2)_3.OH$ gewonnen hat[1]), unter 15 mm bei 100°.

0.1382 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_4H_{11}NO$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.77.

[1]) Bull. Acad. Belg. [3] 38, 584 [1900].

Für die nach Schotten-Baumann leicht zu erhaltende Dibenzoylverbindung $C_6H_5.CO.O.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$ fand Henry den Schmp. 58°. Wir konnten hingegen feststellen, daß das ganz reine Produkt erheblich höher, nämlich bei 75° schmilzt, daß aber der Schmelzpunkt durch eine geringe Beimengung der durch unvollständige Benzoylierung erzeugten Produkte außerordentlich stark herabgedrückt wird.

0.1167 g Sbst.: 0.3121 g CO_2, 0.0712 g H_2O.

$C_{18}H_{19}NO_3$. Ber. C 72.72, H 6.41.
Gef. » 72.79, » 6.82.

1.5-Dijod-pentan und Silbernitrit.

Wird Dijodpentan unter denselben Bedingungen wie sein niederes Homologes mit Silbernitrit umgesetzt, so erhält man ein unter 14 mm zwischen 75° und 190° siedendes Reaktionsprodukt, aus dem sich durch mehrmalige Destillation außer einem geringen, aus dem Dinitrit $NO.O.(CH_2)_5.O.NO$ bestehenden Vorlauf zwei Fraktionen isolieren lassen; eine von ca. 120—140° (15 mm) siedende, deren Menge 20—25% des Dijodpentans beträgt und die im wesentlichen aus der gemischten Verbindung $NO.O.(CH_2)_5.NO_2$ besteht, und eine von 170—190° siedende, welche ca. 55% des Dijodpentans entspricht und fast reines Dinitro-pentan enthält.

Das letztere siedet in ganz reinem Zustande bei 194—196° (16 mm) und zersetzt sich beim Destillieren nur in ganz geringem Maße. Es ist wie das Dinitrobutan nur schwach gefärbt und fast ganz geruchlos.

0.1488 g Sbst.: 0.2030 g CO_2, 0.0858 g H_2O. — 0.1826 g Sbst.: 28 ccm N (23°, 750 mm).

$C_5H_{10}N_2O_4$. Ber. C 37.04, H 6.17, N 17.21.
Gef. » 37.20, » 6.45, » 16.96.

Das Dinatriumsalz ist in Alkohol fast ganz unlöslich und wird, wie es scheint, beim Auswaschen mit Alkohol auch eines Teils seines Natriums beraubt. Wie bei den Mononitroparaffinen, kann man auch hier aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch genaue Neutralisation mit Essigsäure (nicht aber mit Mineralsäuren) in der Kälte fast das gesamte Dinitropentan in unverändertem Zustande regenerieren. Mit Schwermetallsalzen liefert Dinitropentannatrium dieselben Niederschläge wie die Butanverbindung, beim Erhitzen verpufft es ganz schwach.

Das Tetrabromderivat des Dinitropentans, $NO_2.CBr_2.(CH_2)_3.CBr_2.NO_2$, bildet sich auf Zusatz von Brom zur alkalischen Lösung als ein nur langsam erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure schmilzt es bei 39°.

0.2197 g Sbst.: 0.3469 g AgBr.

$C_5H_6N_2Br_4O_4$. Ber. Br 66.95. Gef. Br 67.19.

Mit Diazobenzolsulfat liefert Dinitropentannatrium, nachdem von dem in alkalischer Lösung ausfallenden Harz filtriert worden ist, beim Ansäuern eine flockige rote Abscheidung, die beim Waschen mit Alkohol das gelbe Kuppelungsprodukt $C_6H_5.N_2.CH(NO_2).(CH_2)_3.CH(NO_2).N_2.C_6H_5$ zurückläßt. Dieses ist in kaltem Alkohol schwer löslich und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

0.1163 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{17}H_{18}N_6O_4$. Ber. N 22.68. Gef. N 22.71.

Die Bisnitrolsäure der Pentanreihe ist ebenso ölig wie die der Butanreihe.

Die in der Fraktion 120—140° (15 mm) als Hauptprodukt enthaltene Nitro-nitrit-verbindung, die der Hauptsache nach bei 130—133° (15 mm) siedet, bietet bei ihrer Zersetzlichkeit bei der Analyse ähnliche Schwierigkeiten, wie der analoge Tetramethylenkörper. Die in ganz derselben Weise wie dort ausgeführte Reduktion liefert das ε-Oxy-amylamin $OH.(CH_2)_5.NH_2$ als farblose, unter 16 mm bei 122° siedende Flüssigkeit von dem für Oxybasen charakteristischen Fischgeruch.

0.1933 g Sbst.: 24.2 ccm N (21°, 757 mm).

$C_5H_{13}NO$. Ber. N 13.60. Gef. N 14.12.

Das Goldsalz bleibt beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung in Form schöner, gelber Nadeln zurück, die sich beim Stehen im Licht allmählich dunkel färben.

0.1931 g Sbst.: 0.0862 g Au.

$C_5H_{13}NO, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 44.52. Gef. Au 44.62.

Mit Benzoylchlorid ließ sich aus der Base nur eine ölige Benzoylverbindung erhalten, die auch bei wochenlangem Stehen in Eis nicht erstarrte.

Daß dem Amidopentanol tatsächlich die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt, konnte leicht durch Überführung in Piperidin gezeigt werden. Beim mehrstündigen Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° erhält man eine klare Lösung, die mit Alkali in der Kälte eine zu Boden sinkende jodhaltige Base [$J.(CH_2)_5.NH_2$] absetzt. Beim Erwärmen tritt nach wenigen Augenblicken Piperidin-Geruch auf, und das mit Wasserdampf übergehende Amin konnte durch sein Pikrat vom Schmp. 145° leicht als reines Piperidin identifiziert werden.

1.10-Dijod-decan und Silbernitrit.

Die Umsetzung des Dijoddecans mit Silbernitrit dauert in der Kälte etwas länger als bei den niederen Homologen, kann aber ohne Gefahr für

das Dinitroprodukt durch Erwärmen gefördert werden. Man verfährt am besten so, daß man das Dijodid durch gelindes Erwärmen schmilzt, dann, ohne zunächst mit Äther zu verdünnen, überschüssiges Silbernitrit zusetzt und nun in dem Maße, wie durch das Eintreten der Reaktion eine Erwärmung der Masse stattfindet, Äther zusetzt. Man läßt dann unter Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt noch 2 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade, filtriert, wäscht mit Äther gut aus und verdunstet den Äther. Es hinterbleibt eine nur schwach jodhaltige, alsbald zum großen Teil erstarrende Masse, die auf Ton abgepreßt wird. Während die Dinitrit- und Nitronitritverbindung in den Ton gehen und durch Extraktion mit Äther in Form eines Öls (A), dem auch noch Dinitroprodukt beigemengt ist, isoliert werden können, erweist sich das auf dem Ton Zurückbleibende (B) als fast reine, nur durch wenig Jod noch verunreinigte Dinitroverbindung. Ihre Menge beträgt 55 % des Dijoddecans. Eine Zerlegung von A in die einzelnen Bestandteile durch Destillation wird sich, da selbst das Dijoddecan im Vakuum unzersetzt flüchtig ist, zweifellos durchführen lassen: wir haben indessen fürs erste, da die Menge A, die uns zur Verfügung stand, nicht ganz 3 g betrug, auf die Isolierung der Salpetrigsäureester verzichtet und das in A enthaltene Dinitroprodukt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat zu fassen versucht in der sicheren Erwartung, daß auch das Dinitrodecannatrium in Alkohol unlöslich sein würde; diese Erwartung hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen. Man fällt dann auch B (welches sich in reinem Zustande in Alkohol schwer löst) als Natriumsalz, vereinigt die beiden Fällungen — die aus A erhaltene beträgt ca. 10 % (auf Dijoddecan bezogen), so daß die Gesamtausbeute an Dinitrodecan rund 65 % beträgt — und setzt dann die Dinitroverbindung mit der berechneten Menge Essigsäure in Freiheit. Die feste Fällung wird zur Reinigung am besten in wenig Äther gelöst und unter Kühlung mit Alkohol versetzt, worauf sich das 1.10-Dinitro-decan sofort in fester Form absetzt und nach dem Trocknen auf Ton analysenrein erweist.

0.1024 g Sbst.: 0.1957 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1826 g Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 51.73, H 8.63, N 12.06.
Gef. » 52.12, » 9.00, » 11.70.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 49°; er ändert sich nicht, wenn man sie nochmals in das Natriumsalz überführt und aus diesem, nach gutem Auswaschen mit Alkohol, in Freiheit setzt; da auch hier die Natriumverbindung, gut ausgewaschen, einen Mindergehalt an Natrium von ca. 1 % aufweist, so dürfte in der Tat bei Dinitronatriumverbindungen ein geringer Verlust an Natrium beim Prozeß des Auswaschens und nicht eine Verunreinigung der Dinitrokörper durch Nitronitritverbindungen die Schuld an den Analysenzahlen tragen.

Die Derivate des Dinitrodecans krystallisieren noch schlechter, als die der niederen Homologen; selbst das Tetrabromid konnte nur als Öl erhalten werden.

Das Nitronitritprodukt $NO_2.(CH_2)_{10}.O.NO$, welches in A zweifellos enthalten ist, haben wir, wie oben erwähnt, noch nicht isoliert, hoffen aber, seiner demnächst bei einer Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe habhaft zu werden. Es bietet Interesse, weil es den Zugang zum 10-Oxy-decylamin, $OH.(CH_2)_{10}.NH_2$, und zum 10-Chlor-decylamin, $Cl.(CH_2)_{10}.NH_2$, erschließt und das letztere sich wohl besser als das 1.10-Dekamethylendiamin, $NH_2.(CH_2)_{10}.NH_2$ [1]), zur Beantwortung der Frage eignen dürfte, ob 10 Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom ohne Atomverschiebungen zu einem Ring zusammentreten können.

Reduktion der Dinitroverbindungen.

Durch energische Reduktion werden die primären Dinitroverbindungen selbstverständlich in die primären Diamine übergeführt. Ein praktisches Interesse besitzt dieser Übergang nicht, da die von dem einen von uns in den letzten Jahren angewandten Methoden in einfacherer Weise Diamine der Fettreihe zugänglich machen.

Will man eine beschränkte Reduktion erreichen, so kommt man, wie wir mit Hilfe des am leichtesten in größerer Menge zugänglichen Dinitropentans fanden, am besten zum Ziele, wenn man das schon von Konowaloff angewandte Zinnchlorür benutzt, dabei aber in folgender vorsichtiger Weise verfährt: Man läßt unter Eiskühlung die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Dinitroverbindung in eine Lösung der dreifachen Menge Zinnchlorür in überschüssiger Salzsäure eintropfen, setzt dann Natriumcarbonat bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion zu und extrahiert sofort erschöpfend mit Äther. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt — meist sofort in analysenreinem Zustande — das Dioxim, das nur auf Ton abgepreßt zu werden braucht. Nötigenfalls krystallisiert man aus Methylalkohol, worin sich die Dioxime in der Kälte schwer lösen, um.

Das Glutaraldehyd-dioxim, $HO.N:CH.(CH_2)_3.CH:N.OH$, wurde so in einer Ausbeute von 55—60 % in Form langer, farbloser Nadeln gewonnen, die einen etwas höheren Schmelzpunkt (178°) zeigten, als das von Harries[2]) kürzlich aus Hydroxylamin und dem Glutardialdehyd gewonnene Produkt (171°).

0.1239 g Sbst.: 0.2085 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.1610 g Sbst.: 31.2 ccm N (22°, 760 mm).

$C_5H_{10}N_2O_2$.	Ber.	C 46.15, H 7.70, N 21.54.
	Gef.	» 45.89, » 7.90, » 21.84.

[1]) Vergl. Phookan und Krafft, B. **25**, 2252 [1892].

[2]) B. **43**, 1194 [1910].

Das Succin-dialdoxim, $HO.N:CH.(CH_2)_2.CH:N.OH$, schmolz übereinstimmend mit den Angaben früherer Autoren bei 173°.

0.1130 g Sbst.: 23.5 ccm N (20°, 762 mm).

$C_4H_8N_2O_2$. Ber. N 24.14. Gef. N 23.74.

Das Decan-dioxim, $HO.N:CH.(CH_2)_8.CH:N.OH$, endlich fing bei 137° an zu erweichen und war bei 141° geschmolzen.

0.1350 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.7.

Die Ausbeute an diesem letzteren Dioxim fällt etwas geringer aus und zwar deshalb, weil ein Teil des Dinitrodecans bei der Behandlung mit Zinnchlorür sich in eine feste, amorphe, zinnhaltige Masse verwandelt, von der natürlich die saure Flüssigkeit vor der Isolierung des Oxims filtriert werden muß. Wir haben leider nicht über eine genügende Menge des wertvollen 1.10-Dijoddecans verfügt, um die günstigsten Bedingungen der Reduktion hier ausfindig machen zu können, halten es aber für wahrscheinlich, daß in den niederen Reihen diese Schwierigkeit nicht auftreten wird, und daß insbesondere die Dioxime des Hexan- und Heptan-dialdehyds, [$HO.N:CH.(CH_2)_4.CH:N.OH$ und $HO.N:CH.(CH_2)_5.CH:N.OH$], aus den Jodiden der Hexa- und Heptamethylenreihe mit kaum schlechterer Ausbeute als das Dioxim des Glutaraldehyds zu gewinnen sein werden.

326. Otto Ruff und Herbert Lickfett: »Über Bromide des Vanadins«.

[Aus d. Anorgan. u. Elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule z. Danzig.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die interessanten Beobachtungen, welche wir beim Studium der Chloride des Vanadins gemacht hatten[1]), veranlaßten uns, auch die Verfahren zur Darstellung der Bromide neu zu bearbeiten.

Man kannte bisher folgende Bromverbindungen[2]) des Vanadins: Vanadinoxytribromid ($VOBr_3$), Vanadinoxydibromid ($VOBr_2$) und Vanadintribromid (VBr_3).

Nach Roscoe[3]) erhält man das Vanadinoxytribromid analog der entsprechenden Chlorverbindung durch Überleiten von Brom über Vanadintrioxyd bei Rotglut. Das flüssige Vanadinoxytribromid geht beim Erhitzen auf 180° unter Bromabgabe in das feste Vanadinoxy-

[1]) B. **44**, 506 [1911]. [2]) Gmelin-Kraut, Hdb. 1910.

[3]) Roscoe, Ann. Ch. Ph. Suppl. 8, 98—112 [1872].

dibromid über. Das Vanadintribromid entsteht beim Überleiten von Brom über Vanadinnitrid oder Vanadinsilicid. Indem wir uns die bei den Chloriden gesammelten Erfahrungen beim Studium der Bromverbindungen zunutze machten, fanden wir Folgendes:

Läßt man auf ein Gemenge von Vanadinpentoxyd und Schwefel bei Rotglut Brom, oder besser ein Gemenge von Brom und Schwefelbromür, einwirken, so erhält man im Destillat nicht wie bei den Chloriden das entsprechende Vanadinoxytribromid ($VOBr_3$) neben Schwefelbromür und Brom, sondern ein Produkt, das beim Erhitzen im Vakuum bis auf 240° reines Vanadinoxydibromid ($VOBr_2$) als Rückstand hinterläßt, während das Schwefelbromür und Brom abdestillieren. Steigert man die Temperatur des Rückstandes auf 360°, so sublimiert das Vanadinoxydibromid, zersetzt sich dabei aber teilweise unter Abgabe von Brom, und als Rückstand hinterbleibt ein violettes Produkt, ein Vanadinoxybromid der Formel $VOBr$, das bis jetzt unbekannt war. Erhitzt man dieses Vanadinoxybromid im Vakuum auf 480°, so sublimiert Vanadintribromid, und es hinterbleibt als letzter Rückstand Vanadintrioxyd.

Aus diesen Beobachtungen ergaben sich die nachstehend beschriebenen Methoden zur Darstellung von Vanadinoxydibromid ($VOBr_2$) und Vanadinoxybromid ($VOBr$). Eine einfache Darstellungsweise für Vanadintribromid fand sich in der Einwirkung von Bromdämpfen auf das leicht zugängliche Vanadincarbid, V_4C_3, bei dunkler Rotglut.

Experimentelles.

1. Darstellung von Vanadinoxydibromid aus Vanadinpentoxyd, Schwefel und Brom-Schwefelbromür.

In einem Verbrennungsofen liegt ein 1.30 m langes und 1.3 cm weites Jenarohr, das an einem Ende ca. 30 cm aus dem Ofen herausragt und einen weiten, rechtwinklig nach unten gebogenen Vorstoß trägt, der in eine mit Eis gekühlte und mit einem Trockenrohr versehene Vorlage mündet. Die andere Öffnung des Rohres ist mit einem Gummistopfen, der zum Schutz gegen die Bromdämpfe mit Asbestpapier umgeben ist, verschlossen. Durch diesen Gummistopfen führt ein Vorstoß, der unter einem Winkel von etwa 45° schräg nach oben gebogen ist. Die weitere obere Öffnung dieses Vorstoßes ist mit einem ebenfalls mit Asbestpapier bekleideten Gummistopfen versehen, der einen Tropftrichter mit kleinem Trockenrohr trägt. Der Tropftrichter ist mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Brom und Schwefelbromür gefüllt. Auf 18 g Vanadinpentoxyd wurden 48 g Brom, gemengt mit 36 g Schwefelbromür, angewandt. An derjenigen Stelle

des Rohres, an welcher das Brom-Schwefelbromür eintritt, sind auf 10 cm Länge kleine Tonstückchen und Glaswolle eingelagert, so daß die Flüssigkeit nicht direkt auf das Glas tropft und das Rohr zum Springen bringt.

Das Gemenge aus Vanadinpentoxyd und Schwefel (auf 18 g V_2O_5 3—4 g Schwefel) wird im Porzellanschiffchen in das Jenarohr gebracht. An der Eintrittstelle des Bromdampfes ist ein kleines Schiffchen, gefüllt mit 2 g reinem Schwefel, vorgelegt. Man erwärmt zunächst den mit Glaswolle und Tonstückchen ausgefüllten Teil des Rohres und läßt dabei langsam Tropfen für Tropfen des Brom-Schwefelbromür-Gemisches zufließen. Ist das Rohr mit Dampf gefüllt, so erhitzt man es seiner ganzen Länge nach auf 500—600°. Das Zutropfen des Broms regelt man nun im Tropftrichter so, daß möglichst wenig Flüssigkeit abdestilliert. Es entweicht schweflige Säure. Der Inhalt der Schiffchen wird braun, zum Teil flüssig. In dem 30 cm langen Teil des Rohres, der aus dem Ofen herausragt, setzt sich ein schwarzbraunes Produkt ab. In die Vorlage destilliert wenig dunkelbraune Flüssigkeit, die bald zu einer festen Kruste erstarrt. Nach 1 1/2 Stunden erwärmt man das Rohr auf 700—800° und läßt nach 45 Minuten langsam erkalten, ohne die Bromzufuhr ganz zu unterbrechen. Zuletzt wird das Brom durch einen trocknen Kohlensäure-Strom vertrieben.

Das Produkt im Rohr ist schwer, klebrig. Es wird mit einem Eisenspatel herausgekratzt und zusammen mit der in der Vorlage abgeschiedenen festen Kruste zur Entfernung des überschüssigen Schwefels, Broms und Schwefelbromürs in der nachstehend beschriebenen Weise im Vakuum erhitzt.

Der geringfügige Rückstand im Schiffchen (0.4—0.5 %) ist weiß und besteht aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

Reinigung des Rohprodukts: Das schwarzbraune Produkt aus Rohr und Vorlage wird in ein 60 cm langes, 1.5 cm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr gebracht, welches in der Mitte unter einem Winkel von ca. 45° nach unten gebogen ist. Das offene Ende des Rohres ist ausgezogen und mit Siegellack an eine Vorlage gekittet, die mit einer Kohle-Vakuum-Pumpe in Verbindung steht. Die Vorlage wird in Eis gekühlt; das Rohr liegt mit seinem geschlossenen Teil, der das schwarze Produkt enthält, horizontal in einem Asbestkasten oder Aluminiumblock; der abwärts gebogene Teil dient zum Abfließen des Schwefels, Broms und Schwefelbromürs, welche sich in der Vorlage verdichten. Nachdem das Vakuum hergestellt ist, wird der Asbestkasten langsam auf 260° erwärmt und 8 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es destilliert zunächst bei ca. 30° Brom, bei

57—58° eine helle rote Flüssigkeit, die jedenfalls mit S_2Br_2[1]) identisch ist, und zuletzt etwas Schwefel über. Das im Rückstand verbleibende Vanadinoxydibromid ist hellgelb, das Destillat enthält kein Vanadin. Ausbeute 97 %.

Analyse der Vanadinbromide: Die Substanz wurde im geschlossenen Kolben in 50 ccm Natronlauge mit 10 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd gelöst; die Lösung wurde bis zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyd-Überschusses erhitzt, nach 2 Stunden mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und nun zur Bestimmung des Broms mit Silbernitratlösung gefällt, zur Bestimmung des Vanadins aber eingedampft.

Der im letzten Fall bleibende Rückstand wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, das entstehende Vanadylsulfat mit Wasser aufgenommen, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit schwefliger Säure wieder reduziert und nach dem Fortkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds im Kohlensäure-Strom mit $^n/_{10}$-Kaliumpermanganat titriert.

1. 0.3213 g Sbst. verbrauchten 13.72 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. — 0.2010 g Sbst. ergaben 0.3335 g AgBr.

2. 0.2898 g Sbst. verbrauchten 12.77 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. — 0.2878 g Sbst. ergaben 0.4774 g AgBr.

$VOBr_2$. Ber. V 22.55, Br 70.40.
Gef. » 21.86, 22.56, » 70.61, 70.59.

Bei dem Versuch, das erhaltene Vanadinoxydibromid in dem gleichen Rohr, wie es zur Reinigung des Rohproduktes verwandt worden war, im Vakuum zu sublimieren, zeigte sich, daß es nicht ohne Zersetzung flüchtig war.

Die Sublimation begann zwar bei etwa 320°, und das gelbe Vanadinoxydibromid setzte sich auch als feste, metallglänzende Kruste etwas höher wieder ab; gleichzeitig aber traten braunrote Dämpfe und etwas schwarzes Vanadintribromid als Sublimat auf.

Der Rückstand färbte sich dunkel und wurde nach 2—3 Stunden violett. Das violette Produkt war das Vanadinoxybromid VOBr, das aus dem Vanadinoxydibromid einfach durch Abgabe von Brom entstanden war. Die braunroten Dämpfe ließen sich in der mit Eis gekühlten Vorlage verdichten und als reines Brom identifizieren.

2. Darstellung des Vanadinoxybromids (VOBr) aus Vanadinoxydibromid.

3 g Vanadinoxydibromid werden in dem oben beschriebenen, einseitig geschlossenen Glasrohr im Vakuum auf 360° erhitzt. Das Rohr befindet sich in einem Asbestkasten, so daß die Temperatur konstant gehalten werden kann. Die Vorlage muß gut gekühlt werden, damit

[1]) Ruff und Winterfeld, B. 36, 2437 [1903].

die entstehenden Bromdämpfe das Vakuum nicht aufheben. Nach 4—5 Stunden läßt man erkalten und einen trocknen Luftstrom einströmen; darauf schneidet man das Glasrohr oberhalb der violetten Schicht ab. Ausbeute ca. 35 % vom angewandten Dibromid.

1. 0.3315 g Sbst. verbrauchten 22.5 ccm $^{n}/_{10}$-$KMnO_4$. — 0.3178 g Sbst. ergaben 0.3999 g AgBr.

2. 0.2981 g Sbst. verbrauchten 20.22 ccm $^{n}/_{10}$-$KMnO_4$. — 0.1460 g Sbst. ergaben 0.1854 g AgBr.

VOBr. Ber. V 34.80, Br 54.32.
Gef. » 34.75, 34.73, » 53.55, 54.04.

Das Vanadinoxybromid ist ein violettes Produkt, das anscheinend regulär, gewöhnlich in Oktaedern, krystallisiert. Beim Erhitzen auf etwa 480° und darüber unter vermindertem Druck zerfällt es allmählich in schwarzes Vanadintribromid, das sublimiert und schwarzes Vanadintrioxyd, das im Rückstand bleibt.

In Wasser ist es äußerst schwer löslich, ebenso in Essigsäureanhydrid, Essigester und Aceton. Vollkommen unlöslich ist es in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

Sein spezifisches Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und bei 18° zu 4.0002 gefunden.

3. Darstellung von Vanadintribromid aus Vanadincarbid und Brom.

In derselben Apparatur, die auch oben zur Darstellung von Vanadinoxydibromid benutzt worden ist, wird feingepulvertes, sauerstofffreies Vanadincarbid[1]) in einem Porzellanschiffchen bei 500—600° der Einwirkung trockner Bromdämpfe ausgesetzt. Ein schwarzes Sublimat — eben das Tribromid — setzt sich als feste Kruste in dem kälteren Teil des Rohres ab. Als Rückstand im Schiffchen hinterbleibt reine Kohle. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.3592 g Sbst. verbrauchten 12.18 ccm $^{n}/_{10}$-$KMnO_4$. — 0.4134 g Sbst. ergaben 0 8030 g AgBr.

VBr_3. Ber. V 17.60, Br 82.40.
Gef. » 17.36, » 82.66.

Zusammenfassung. Es werden neue Verfahren zur Darstellung von Vanadinoxydibromid ($VOBr_2$), Vanadinoxybromid (VOBr) und Vanadintribromid beschrieben.

[1]) Über dessen einfache Darstellungsweise wird der eine von uns in der Zeitschrift für anorganische Chemie demnächst mit Hrn. Walter Martin berichten.

327. Otto Ruff und Herbert Lickfett: Vanadinfluoride.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Reine Vanadinfluoride scheinen bis jetzt nicht dargestellt zu sein[1]), obwohl die große Zahl bekannter Doppelfluoride, die besonders von Petersen[2]), Piccini und Giorgis[3]) untersucht worden sind, und das Vorhandensein einer Reihe gut charakterisierter Chloride und Bromide Versuchen in dieser Richtung eine reiche Ausbeute versprachen.

Die beiden Verfahren, welche wir gewöhnlich zur Darstellung der wasserfreien Fluoride benutzen, sind:

1. Die Einwirkung elementaren Fluors auf Metall oder auf wasserfreie Halogenide,

2. die Behandlung der wasserfreien Halogenide mit wasserfreier Flußsäure.

Versuche, die Fluoride des Vanadins auf dem ersten Wege durch Einwirkung von Fluor auf technisches Vanadinmetall oder Vanadinchloride zu erhalten, ergaben neben geringen Mengen eines schon bei Zimmertemperatur flüchtigen weißen Sublimats, welches schließlich als Vanadinpentafluorid erkannt wurde, Gemenge verschiedener Fluoride, unter denen sich neben Vanadintrifluorid auch Vanadinoxytrifluorid befand. Eine befriedigende Trennung dieser Fluoride bezw. größere Ausbeuten an reinem Vanadinpentafluorid konnten wir auf diesem Wege nicht erreichen. Trotzdem unterliegt es für uns nach den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen keinem Zweifel, daß bei Verwendung sauerstofffreien Vanadins oder Vanadincarbids, -nitrids oder -silicids, oder bei Verwendung eines Gemisches von Chlor und Fluor an Stelle von Fluor allein[4]) die Darstellung größerer Mengen von Vanadinpentafluorid auch durch direkte Fluorierung erreichbar sein wird, und daß man, unsere Erfahrungen benutzend, auch das Vanadintri- oder -tetrachlorid mit Fluor in reines Vanadinpentafluorid wird überführen können.

Der zweite Weg, die Behandlung der Vanadinhalogenide mit wasserfreier Flußsäure, führte uns ohne große Schwierigkeiten zu ein-

---

[1]) Petersen, J. pr. [2] **40**, 44 ff. [1889].

[2]) Emil Petersen, Fluorverbindungen des Vanadins und seiner Analoga. B. **21**, 3257—3259 [1888]; **23**, Ref. 9 [1890]; **24**, 1307 [1891].

[3]) Piccini und Giorgis, Alcuni nuovi compositi fluorurati del vanadio. R. A. L. **287**, 6, II, 130—132 [1890].

[4]) Ruff und Heinzelmann, Z. a. Ch.

heitlichen Verbindungen des drei-, vier- und fünfwertigen Vanadins, nachdem wir gelernt hatten, die nötigen Chloride und Bromide in reiner Form zu bereiten[1]). Aus Vanadintrichlorid erhielten wir mit wasserfreier Flußsäure das Vanadintrifluorid VF_3, aus Vanadintetrachlorid das Vanadintetrafluorid VF_4, aus Vanadinoxydibromid das Vanadinoxydifluorid VOF_2 und aus Vanadinoxytrichlorid das Vanadinoxytrifluorid VOF_3.

Als wir das Vanadintetrafluorid über 300° erhitzten, beobachteten wir eine lebhafte Gasentwicklung. Das Vanadintetrafluorid zerfiel quantitativ in Vanadintrifluorid und gasförmiges Vanadinpentafluorid, VF_5.

Damit war ein einfacher Weg auch für die Darstellung reinen Vanadinpentafluorids gefunden. Wir erhitzten Vanadintetrafluorid im Stickstoffstrom auf Rotglut.

Experimentelles.

1. Vanadintrifluorid, VF_3.

Im Gegensatz zu Vanadintetrafluorid und zu Vanadinoxytrifluorid entsteht das Vanadintrifluorid aus dem zugehörigen Chlorid erst bei höherer Temperatur. Unterhalb 100° ist nur eine geringe Einwirkung der wasserfreien Flußsäure auf Vanadintrichlorid bemerkbar; bei 120—130° beginnt die Bildung eines braunen Zwischenproduktes, das noch reichlich Chlor enthält; steigt die Temperatur auf 340°, so geht das braune Pulver in ein graugrünes, ebenfalls noch Chlor enthaltendes zweites Zwischenprodukt über, das in Wasser leicht löslich ist. Erst wenn man dieses im Flußsäure-Strom längere Zeit, etwa 6—8 Stunden, auf dunkle Rotglut erhitzt, erhält man das Trifluorid als ein grünlichgelbes, einheitliches Produkt, welches nun in Wasser äußerst schwer löslich ist.

Die Darstellung des Vanadintrifluorids geschieht deshalb am besten wie folgt:

4 g Vanadintrichlorid werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Platinschiffchen in ein ca. 25 cm langes und 1 cm weites Platinrohr gebracht, das an einem Ende verjüngt ist. Das Platinrohr ist von einem 15 cm langen Schutzrohr aus Porzellan umgeben und trägt an beiden Enden eine Bleischlange zur Kühlung. Das verjüngte Ende ist mit dem Ableitungsrohr der die Flußsäure enthaltenden Kupferbombe durch Siegellackkittung verbunden, das andere Ende trägt ein ca. 20 cm langes Kupferrohr, gefüllt mit Kaliumfluorid als Trockenmittel. Die Kupferbombe hat etwa 600 ccm Inhalt und ist mit kupfernem Zu- und Ableitungsrohr und Schraubverschlüssen versehen;

[1]) B. **44**, 506 [1911] und die voranstehende Arbeit.

sie steht in einem Wasserbad von 16—18°. Die in ihr enthaltene Flußsäure wird aus sorgfältig getrocknetem Kaliumbifluorid vollkommen wasserfrei hergestellt und mit Hilfe eines Stickstoffstromes verdampft, der sie über das Vanadintrifluorid wegführt. Der Stickstoff wird einer Bombe entnommen, durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch Kupfer (aus Kupferoxyd, im Wasserstoffstrom reduziert) auf eine Länge von 30 cm bei Rotglut vollkommen von Sauerstoff befreit und nun nochmals mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Sämtliche Teile der Apparatur müssen vollkommen trocken sein, da die geringste Spur von Wasser die Bildung von Oxyfluoriden und Oxyd zur Folge hat.

Nachdem man das Platinschiffchen mit Vanadintrichlorid in das Rohr gebracht hat, leitet man, um den Luftsauerstoff zu entfernen, den Stickstoffstrom (ca. 2 Blasen pro Sekunde) erst 20 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur über das Vanadintrichlorid; nun erwärmt man das Rohr mit einem Schnittbrenner langsam auf 200°, damit eine Zersetzung oder Sublimation des Vanadintrichlorids vermieden wird, und erhitzt es erst nach 1½ Stunden auf dunkle Rotglut. Nach etwa 8 Stunden ist die Reaktion beendet. Man überzeugt sich leicht davon, indem man einen Glasstab, der in eine salpetersaure Lösung von Silbernitrat getaucht ist, in die abziehenden Flußsäuredämpfe hält. Es erfolgt dann keine Chlorsilber-Abscheidung mehr. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erkalten lassen, schaltet man die Flußsäurebombe aus, befreit das Produkt durch leichtes Erwärmen auf ca. 100° im reinen Stickstoffstrom von anhaftender Flußsäure und läßt es im Stickstoffstrom erkalten. Der Inhalt des Schiffchens ist einheitlich gelbgrün; ein Sublimat ist nur in Spuren vorhanden. Ist das Produkt oberflächlich braun oder schwarz, so ist Feuchtigkeit oder Sauerstoff in die Apparatur gedrungen. Ausbeute ca. 95 % der Theorie.

Analyse: Um die Vanadinfluoride analysieren zu können, mußten wir erst ein Verfahren zur Bestimmung von Fluor neben Vanadin ausarbeiten (s. u.).

Beim Vanadintrifluorid fanden wir auch schon beim Versuch, es in eine für die Analyse geeignete Lösung zu bringen, einige Schwierigkeiten.

Für gewöhnlich lösten wir die Vanadinfluoride in einem geschlossenen Platin-Erlenmeyerkolben von ca. 150 ccm Inhalt in 50 ccm 20-prozentiger reiner Natronlauge, die mit 15 Tropfen 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt waren. Das Vanadintrifluorid hatte sich in dieser Mischung selbst nach ca. 8 Stunden noch nicht vollkommen gelöst, trotzdem alle 4 Stunden neues Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und tüchtig geschüttelt wurde. Die Lösung des Fluorids und des daraus zunächst entstandenen schwer löslichen Pervanadats trat erst nach 12-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und darauffolgender hinreichender Verdünnung mit Wasser ein. Unter diesen Umständen fanden wir es vorteilhafter, das Trifluorid innig ge-

mengt mit Kaliumhydroxyd, unter Zusatz von wenig Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel im bedeckten Silbertiegel über kleiner Flamme etwa eine Stunde zu schmelzen.

Wir verwenden auf etwa 0.7 g Substanz 8 g Kaliumhydroxyd und 0.8 g Natriumsuperoxyd. Die Schmelze wird in dieser Zeit vollkommen klar, farblos und geht beim Übergießen mit Wasser leicht in Lösung. Hat das Schmelzen nicht genügend lange angedauert, so ist die Schmelze von ungelösten Vanadinoxyden dunkelbraun gefärbt. Wir verwenden Kaliumhydroxyd und nicht Natriumhydroxyd, da das Kaliumpervanadat leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz. Ein allzu großer Überschuß von Natriumsuperoxyd ist zu vermeiden, es genügen auf 0.5 g Substanz 0.5 g Natriumsuperoxyd. Die Lösung der Schmelze haben wir in einer Platinschale auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, um überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen; gleichzeitig fällt etwa gebildetes Silberperoxyd als schwarzer Bodenkörper aus. Nach Ersatz des verdampften Wasser läßt man erkalten und filtriert dann von dem Silberoxyd ab. Das Filtrat wird auf 250 ccm aufgefüllt, 50 ccm werden zur Vanadinbestimmung, 200 ccm zur Fluorbestimmung verwandt.

Vanadinbestimmung. 50 ccm der alkalischen Lösung werden mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit schwefliger Säure reduziert und nach dem Fortkochen der überschüssigen schwefligen Säure im Kohlensäurestrom mit $^{n}/_{10}$-Kaliumpermanganat titriert. Der Farbenumschlag ist bei genügender Verdünnung und stark saurer Lösung gut erkennbar.

Fluorbestimmung: Versucht man, das Fluor aus der Vanadatlösung nach sorgfältigem Neutralisieren mit Salzsäure in der gewöhnlichen Weise als Calciumfluorid zu fällen, so enthält der Niederschlag neben Calciumfluorid und -carbonat auch Calciumvanadat; das letztere geht beim Ausziehen des geglühten Niederschlages mit verdünnter Essigsäure nur teilweise wieder in Lösung, und außerdem lösen sich mit ihm erhebliche Mengen von Calciumfluorid (3—8 %), die erst durch mehrmaliges Eindampfen der Filtrate und Abfiltrieren wieder gewonnen werden können. Der grünen Farbe der essigsauren Lösung nach zu urteilen, findet dabei auch eine teilweise Reduktion der Vanadinsäure durch die Essigsäure statt. Durch Zusatz von 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd zur Essigsäure läßt sich diese Reduktion verhindern, nur geht dabei wieder Calciumfluorid in Lösung, wie sich leicht nachweisen läßt. Versucht man, das in dem Calciumfluorid enthaltene Vanadat durch Auswaschen mit 20 ccm Natriumcarbonatlösung (2-proz.) und 5 Tropfen 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd schon auf dem Filter zu lösen, so ist fünfmaliges Waschen mit der erwärmten Carbonatlösung nötig, um das Vanadin vollständig zu entfernen; dabei treten natürlich Verluste an Calciumfluorid auf[1]).

[1]) Die Prüfung dieser Löslichkeitsverhältnisse wurde zum größten Teil auch quantitativ durchgeführt.

Ebensowenig wie die Fällung des Fluors als Calciumfluorid aus der vanadathaltigen Lösung führte auch die direkte Zersetzung des Vanadintrifluorids durch Schwefelsäure in Gegenwart von Quarzpulver und die Wägung des dabei sich bildenden Siliciumtetrafluorids zum Ziel.

Die Umsetzung blieb trotz mehrstündigen Kochens immer unvollständig; es wurden höchstens 75 % des im Trifluorid enthaltenen Fluors in Siliciumtetrafluorid übergeführt; der Rest blieb in dem ungelösten Rückstand. Die überstehende Lösung war grün, enthielt also dreiwertiges Vanadin; eine Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und Oxydation des Vanadins war entgegen unseren Erwartungen nicht eingetreten.

In der Hoffnung, durch Zusatz eines Oxydationsmittels für das Vanadintrifluorid eine vollständige Zersetzung des Rückstandes herbeiführen zu können, gaben wir zu dem Inhalt des Zersetzungskolbens Kaliumpersulfat, erzielten aber auch damit keinen nennenswerten Erfolg. Trotzdem ließ sich leicht feststellen, daß der Rückstand noch Fluor enthielt; denn er entwickelte, mit etwas Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gemischt, schon in der Kälte lebhaft Fluorwasserstoff. Zum Ziel führte uns schließlich ein ähnliches Verfahren, wie dasjenige, das wir auch bei der Analyse des Wolfram- und Molybdänhexafluorids in Anwendung gebracht hatten; es beruhte auf einer Kombination der beiden erwähnten Verfahren:

Die alkalische Lösung der Schmelze wird unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung versetzt und nach Vorschrift siedend heiß mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wird gut gewaschen, getrocknet, 10 Minuten mit dem Teklubrenner geglüht, fein gepulvert und zweimal mit 5-prozentiger Essigsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird, ungeachtet der ausgeschiedenen grünen und gelben Vanadinverbindungen, mit 20 ccm Wasser übergossen, mit einem Glasstabe mit Gummikappe gut verrieben, wenig erwärmt und filtriert. Ist das Filtrat trübe, so dampft man es nochmals ein, nimmt mit 10 ccm Wasser auf und filtriert nochmals. Das Filtrat muß vollkommen klar sein und sich nach dem Eindampfen vollständig in Wasser lösen. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet, das Filter allein verascht (zur Vermeidung von Kohlensäurebildung), zusammen mit dem Niederschlag 10 Minuten über dem Bunsenbrenner geglüht und gewogen. Dies Calciumfluorid enthält 3—5 % Vanadin und ist daher gelb gefärbt.

Nach der Wägung wird der Inhalt des Tiegels in einem Achatmörser staubfein gepulvert. Ein Teil davon, etwa 0.3—0.4 g, wird

zur Fluorbestimmung in den Apparat von Fresenius gebracht und läßt sich in diesem ohne Schwierigkeit zersetzen. Das Fluor wird als Siliciumtetrafluorid gewogen. Aus der angewandten Menge des geglühten Niederschlages und dem gefundenen Siliciumtetrafluorid wird der Gesamtfluorgehalt der Substanz berechnet.

0.6127 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 11.33 ccm 10-*n*. $KMnO_4$; 200 ccm ergaben 0.3573 g SiF_4.

0.8808 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 16.44 ccm 10-*n*. $KMnO_4$; 200 ccm ergaben 0.5129 g SiF_4.

Ber. V 47.32, F 52.68.
Gef. » 47.34, 47.78, » 53.12, 53.04.

Eigenschaften: Vanadintrifluorid ist in Wasser fast unlöslich; ebenso ist es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in den wasserfreien anorganischen Chloriden unlöslich. Mit Natronlauge färbt es sich schwarz. Sein Schmelzpunkt liegt über 800°; es sublimiert erst bei heller Rotglut. Das spezifische Gewicht wurde in Toluol bestimmt und bei 19° zu 3.3628 gefunden.

2. Vanadintetrafluorid, VF_4.

Läßt man wasserfreie Flußsäure in der Kälte auf Vanadintetrachlorid einwirken, so erhält man Vanadintetrafluorid. Für die Darstellung des Vanadintetrafluorids eignet sich folgende Anordnung der Apparatur:

In einem Platin-Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt mit Schliff, auf welchen ein senkrechtes Kühlrohr aus Platin paßt, werden unter Kühlung in einer Kohlensäure-Alkohol-Mischung aus der Vorratsbombe 129 g wasserfreie Flußsäure gegossen und dann unter Umschwenken 40 g frisch destilliertes, ebenfalls gekühltes Vanadintetrachlorid zugegeben. Es ist dabei auf gute Kühlung des Platin-Erlenmeyerkolbens zu achten, da die Reaktion andernfalls so plötzlich und unter so bedeutender Wärmeentwicklung eintreten kann, daß Ströme von HCl-, HF- und VCl_4-Dämpfen entweichen, die ein Weiterarbeiten unmöglich machen. Ist alles Vanadintetrachlorid zugegeben, so setzt man das Platinkühlrohr auf, das von einer weiten, mit einer Alkohol-Kohlensäure-Mischung beschickten Glasröhre umschlossen ist. (Das Glasrohr selbst trägt als Wärmeschutz noch eine Filzhülle.) Das Kühlrohr ist an seinem oberen Ende durch ein abwärts gebogenes Trockenrohr aus Kupfer verschlossen, das mit Kaliumfluorid gefüllt ist. Nun läßt man die Badtemperatur steigen. Die Reaktion setzt bei —28° allmählich ein und wird durch gelegentliches Umschwenken des Erlenmeyers befördert;

erreicht man im Laufe von etwa 2 Stunden 0°, so ist die Hauptreaktion beendet. Nun ersetzt man das Alkoholbad durch ein Wasserbad, dessen Temperatur allmählich auf 20—25° gebracht wird, und hält die Flußsäure solange im Sieden (1—2 Stunden), bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört. Alsdann entfernt man die Kältemischung aus dem Kühler und kocht die überschüssige Flußsäure fort. Die letzten Reste der Flußsäure vertreibt man durch einen trocknen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom in einem Bad von etwa 50°. Ausbeute 97 % der Theorie.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei dem Vanadintrifluorid, nur wurde Vanadintetrafluorid in 20 ccm 10-prozentiger Natronlauge mit 15 Tropfen 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd im geschlossenen Platin-Erlenmeyer gelöst.

0.6317 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 10.1 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.4114 g SiF_4.

0.9209 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 14.77 ccm $^n/_{40}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.6006 g SiF_4.

VF_4.	Ber. V	40.25,	F	59.75.
	Gef. »	40.93, 41.06,	»	59.32, 59.41.

Eigenschaften: Das so dargestellte Vanadintetrafluorid ist ein braungelbes, lockeres Pulver, das äußerst hygroskopisch ist und an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zerfließt. In Wasser ist es mit blauer Farbe leicht löslich; mit tiefgrüner Farbe löst es sich in Aceton, mit blaugrüner Farbe in Eisessig und unter Gasentwicklung und Verfärbung in Phosphoroxychlorid; im letzten Fall wird das Vanadintetrachlorid zunächst tiefrot, löst sich dann aber vollkommen farblos. In Sulfurylchlorid, Siliciumtetrachlorid, Alkohol und Chloroform ist es schwer löslich, in den übrigen beim Trifluorid angeführten Lösungsmitteln unlöslich. Das spezifische Gewicht des Vanadintetrafluorids wurde unter Toluol bei 23° zu 2.9749 bestimmt.

Bei dem Versuch, den Schmelzpunkt des Tetrafluorids in üblicher Weise zu bestimmen, zeigte es sich, daß die Substanz bei ca. 200° anfängt, das Glas rotbraun zu färben; es tritt also eine Zersetzung resp. eine Umsetzung mit dem Glas ein. Bei 325° fand eine heftige Gasentwicklung statt, die das kleine Schmelzpunktröhrchen zertrümmerte.

Um eine Erklärung für diese Erscheinungen zu erhalten, haben wir das Vanadintetrafluorid in einem Platinrohr mit Glasvorlage im Stickstoffstrom erhitzt. Bei ca. 325° begann das Tetrafluorid sich zu zersetzen. In der mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung gekühlten Vorlage verdichtete sich ein weißer, krystallisierter Körper, dessen Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärbte, das Vanadin also in seiner fünf-

wertigen Form enthielt. Dieses weiße Produkt konnte später als Vanadinpentafluorid identifiziert werden. Als Rückstand hinterblieb reines Vanadintrifluorid. Oberhalb 325° zerfällt also das Vanadintetrafluorid in Vanadintrifluorid und Vanadinpentafluorid.

3. Vanadinoxydifluorid, VOF_2.

Darstellung: Die Darstellung des Vanadinoxydifluorids aus Vanadinoxydibromid ist vollkommen analog derjenigen des Vanadintrifluorids (S. 2540) aus Vanadintrichlorid. Man erhitzt zunächst langsam auf 150—200°, um eine Zersetzung zu vermeiden; nach 1—1½ Stunden geht man mit der Temperatur auf 600—700° und hält das Platinrohr etwa 6 Stunden auf dunkler Rotglut. Nachdem man im Flußsäurestrom hat erhalten lassen, vertreibt man die überschüssige Flußsäure durch den Stickstoffstrom. Das Produkt im Schiffchen ist gelb, ein Sublimat ist nur in geringen Mengen vorhanden. Ausbeute ca. 94 % der Theorie.

Die Analyse wurde ebenfalls genau wie bei dem Vanadintrifluorid ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

1. 1.2760 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 24.33 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.5060 g SiF_4.

2. 0.9817 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 18.66 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.3874 g SiF_4.

VOF_2. Ber. V 48.67, F 36.12.
Gef. » 48.83, 48.66, » 36.12, 35.94.

Das Vanadinoxydifluorid ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und den übrigen, früher genannten Lösungsmitteln; etwas löslich ist es in Aceton.

Das spezifische Gewicht wurde unter Toluol bestimmt und ergab bei 19° den Wert 3.3956.

4. Vanadinoxytrifluorid, VOF_3.

a) Darstellung aus Vanadinoxytrichlorid: Sie geschieht in gleicher Weise wie diejenige des Vanadintetrafluorids (S. 2544). Auf 40 g Vanadinoxytrichlorid verwendet man etwa 120 g wasserfreie Flußsäure. Die Reaktion ist nach etwa 4½ Stunden beendet. Ausbeute ca. 98 %.

Die Analyse des erhaltenen Produkts wurde genau wie diejenige des Vanadintetrafluorids ausgeführt.

1. 0.7213 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 11 59 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.3594 g SiF_4.

2. 0.9381 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 50 ccm Lösung verbrauchten 15.1 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$; 200 ccm Lösung ergaben 0.4695 g SiF_4.

VOF_3. Ber. V 41.22, F 45.89.
Gef. » 41.13, 41.21, » 45.38, 45.59.

Eigenschaften: Das Vanadinoxytrifluorid ist gelblichweiß, sehr hart und scheidet sich in Krusten ab. Es ist äußerst hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer braungelben Lösung. Glas wird von Vanadinoxytrifluorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort unter Abscheidung von rotem Vanadinpentoxyd angegriffen. In Wasser ist das Fluorid leicht löslich; die Lösung ist intensiv gefärbt. Phosphoroxychlorid löst es unter Gasentwicklung. Die Lösung ist bleibend bordeauxrot gefärbt, zum Unterschied vom Vanadintetrafluorid. In Chloroform und Essigsäureanhydrid ist es erst beim Kochen löslich; schwer löslich ist es auch in Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid, unlöslich in den übrigen oben erwähnten Lösungsmitteln.

Beim Erhitzen in Glasröhrchen zersetzt sich das Vanadinoxytrifluorid mit dem Glas bei etwa 132° unter Abscheidung von rotem Vanadinpentoxyd. Die Substanz wird allmählich schwarz, schmilzt dann bei ca. 300° und siedet bei 480°. Reines Vanadinoxytrifluorid läßt sich im Sauerstoffstrom schon bei 130° sublimieren.

Das spezifische Gewicht wurde ebenfalls unter Toluol bestimmt und ergab bei 20.5° den Wert 2.4591.

b) Darstellung aus Vanadintrifluorid und Sauerstoff. Ebenso wie das Vanadintrichlorid in Vanadinoxytrichlorid, geht auch das Vanadintrifluorid in Vanadinoxytrifluorid beim Erhitzen im Sauerstoffstrom über. Man benutzt mit Vorteil folgende Apparatur: Ein einseitig geschlossenes Platinrohr (7 cm lang, 1.2 cm weit) trägt an seiner Öffnung einen Schliff, in welchen ein unten entsprechend erweitertes, 12 cm langes, 8 cm weites Platinrohr eingepaßt ist; das letztere ist auf 8 cm seiner Länge mit einer Bleischlange zur Kühlung umgeben; in seine obere Öffnung ist ein T-Stück aus Platin mit Siegellack eingedichtet, dessen seitlicher Schenkel eine Vorlage aus Glas mit Trockenrohr trägt. Durch den geraden zweiten Schenkel führt ein enges Platinröhrchen bis auf den Boden des einseitig geschlossenen Platinrohres und ist mittels eines Stückchen Gummischlauches eingedichtet. Nachdem man das weite Rohr mit etwa 2 g Vanadintrifluorid beschickt hat, wird durch das enge Platinröhrchen trockner Sauerstoff in ziemlich lebhaftem Strome eingeleitet. Nach 5 Minuten erhitzt man das weite Rohr langsam mit einem Bunsenbrenner und kühlt gleichzeitig die Vorlage mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Die Reaktion tritt erst bei Rotglut ein. Man sublimiere nicht zu schnell, damit nicht zuviel Vanadinoxytrifluorid mit dem Sauerstoffstrom in die Vorlage gerissen wird. Nach ¾ Stunden

ist alles Vanadintrifluorid in Vanadinoxytrifluorid übergeführt, das sich in dem engeren Rohr zum größten Teile unter der Bleischlange als gelblich-weiße, sehr harte Kruste abgesetzt hat. Im Rückstand findet sich gewöhnlich etwas Vanadinpentoxyd (1—1.6 %); in der Vorlage setzt sich etwas mitgerissenes Vanadinoxytrifluorid ab. Ausbeute ca. 98 % der Theorie.

0.8181 g Sbst. in 250 ccm gelöst: 50 ccm Lösung verbrauchten 12.87 ccm $^{n}/_{10}$-$KMnO_4$. 200 ccm Lösung ergaben 0.4004 g SiF_4.

VOF_3. Ber. V 41.22, F 45.89.
Gef. » 40.27, » 44.58.

5. Vanadinpentafluorid.

Die Beobachtungen, welche beim Erhitzen des Vanadintetrafluorids im Stickstoffstrom gemacht worden waren, zeigten den Weg für die Darstellung des Vanadinpentafluorids.

Darstellung: 9 g Vanadintetrafluorid werden unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein 60 cm langes, 0.7 cm weites Platinrohr gefüllt, welches sich in einem elektrisch heizbaren Röhrenofen befindet. Der Ofen wird vor dem Einbringen der Substanz mit Hilfe von Regulierwiderständen mit einem Thermoelement in dem Intervall von 200—700° geeicht. Über das 6—7 cm aus dem Ofen herausragende Ende des langen Platinrohres ist ein kürzeres, 25 cm weites Rohr derselben Art als Vorlage geschoben. Dasselbe dient zur Aufnahme des entstehenden Vanadinpentafluorids und ist mit einem Kühler aus Glas versehen, der während des ganzen Verlaufs der Reaktion mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung von —79° gefüllt bleibt. Durch ein Trockenrohr ist die Apparatur nach außen hin vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Ein nach 1. von Sauerstoff befreiter und gut getrockneter Stickstoffstrom wird, zunächst ohne Erwärmen, über das Vanadintetrafluorid geführt, um die Luft vollkommen aus dem Apparat zu vertreiben (ca. 20 Blasen pro Minute). Nach 1/2 Stunde schaltet man den Heizstrom des Ofens ein und geht mit der Temperatur des Ofens durch Regulieren des Widerstandes erst langsam auf 300° und dann allmählich auf 600°. Ein plötzliches starkes Erwärmen bewirkt oft das Herausschleudern des sehr feinpulverigen Vanadintetrafluorids. Der Zerfall des Tetrafluorids tritt schon bei 325° ein; doch ist die Bildung von Vanadinpentafluorid bei dieser Temperatur noch äußerst gering. Auf 650° hält man den Ofen etwa 2 1/2 Stunden. Danach läßt man im Stickstoffstrom erkalten, ohne die Kühlung der Vorlage zu unterbrechen; das weite Platinrohr wird abgenommen und der Inhalt, möglichst noch kalt, unter Abschluß von Feuchtigkeit in ein Platingefäß mit eingeschliffenem Kupferstopfen gefüllt. Das Produkt

ist rein weiß; als Rückstand im Rohr bleibt grüngelbes, vollkommen einheitliches Vanadintrifluorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Die Analyse, welche genau wie bei Vanadintetrafluorid ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

1. 0.7851 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 21.9 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. 150 ccm Lösung ergaben 0.4164 g SiF_4.

2. 0.9121 g Sbst. in 250 ccm gelöst; 100 ccm Lösung verbrauchten 25.33 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. 150 ccm Lösung ergaben 0.4850 g SiF_4.

VF_5.	Ber.	V 35.02,	F 64.98.
	Gef.	» 35.70, 35.55,	» 64.41, 64.58.

Eigenschaften: Das Vanadinpentafluorid ist die einzige, bis jetzt bekannte Vanadinverbindung, bei welcher 5 Halogenatome an ein Vanadinatom gebunden sind. In seinen Eigenschaften unterscheidet es sich daher auch wesentlich von den übrigen Halogeniden; es ist ein rein weißes Produkt, das schon bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzt. An feuchter Luft färbt es sich, infolge der Bildung von Vanadinoxyfluoriden, gelb; man bewahrt es deshalb bei 0° in einem gut verschlossenen Platinröhrchen auf. Glas wird langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von roter Vanadinsäure angegriffen. In Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Ligroin ist es mit gelber bis rotgelber Farbe leicht löslich, Toluol und Äther werden zersetzt unter Bildung einer grünen Lösung; der Rückstand ist schwarz. Im Schwefelkohlenstoff ist Vanadinpentafluorid unlöslich.

Sein spezifisches Gewicht wurde unter dieser Flüssigkeit bei 19° zu 2.1766 gefunden.

Erhitzt man Vanadinpentafluorid im geschlossenen Glasröhrchen (Schmelzpunktsröhrchen), so tritt, selbst oberhalb 200°, noch kein Schmelzen ein. Dabei reagiert die Substanz aber überaus rasch und energisch mit den Wänden des Röhrchens, rotes Vanadinpentoxyd und Siliciumtetrafluorid bildend, welches das Röhrchen zum Springen bringt.

Der Siedepunkt des Vanadinpentafluorids wurde nach der von A. Smith und W. C. Menzies[1]) beschriebenen Methode in Paraffinöl bestimmt und bei 758 mm zu 111.2° (korr.) gefunden.

Zusammenfassung. Für das noch unbekannte Vanadintrifluorid, Vanadintetrafluorid, Vanadinoxydifluorid, Vanadinoxytrifluorid und Vanadinpentafluorid werden Verfahren zur Darstellung beschrieben; auch werden deren wichtigste Eigenschaften und Beziehungen zu einander mitgeteilt.

---

[1]) C. **1910**, II, 1435; Am. Soc. **32**, 897—905.

328. Heinrich Wieland: Über Triphenylmethyl-peroxyd. Ein Beitrag zur Chemie der freien Radikale.

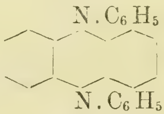
[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

In einer vor etlichen Monaten veröffentlichten Abhandlung[1]), in der ich die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins und die Eigenschaften des dabei entstehenden Diphenylstickstoffs, $(C_6H_5)_2N$, behandelt habe, kam ich auch zur Erörterung der Frage, in welcher prinzipiellen Weise die Veränderung wasserstoffhaltiger Radikale verlaufe. Die vorhandenen Tatsachen führten zu der Gesetzmäßigkeit, daß ein Radikal $R = (R^{-H})H$ sich unter intermolekularer Autoreduktion (bezw. -oxydation) wie folgt verändere:

$$4(R^{-H})H \longrightarrow 2RH + (R^{-H})_2.$$

Diphenylstickstoff bildet so Diphenylamin und Diphenyl-dihydrophenazin,

$2(C_6H_5)_2NH +$ ,

Triphenylmethyl in gleicher Reaktion Triphenylmethan und den in seiner Konstitution noch nicht geklärten Kohlenwasserstoff

$$[(C_6H_5)_2.C.C_6H_4]_2.$$

Der Zerfall des Wasserstoffperoxyds geht nach dem gleichen Schema vor sich, und es ist recht wahrscheinlich, daß es sich hierbei um die gleichartige Veränderung des Radikals Hydroxyl handelt:

$$2HO.OH \longrightarrow 4OH \longrightarrow 2H_2O + O_2.$$

Durch diese Vorstellung wird man allgemein zu einer Dissoziation des Peroxydsystems an der O.O-Bindung geführt und zu der Möglichkeit, man könne vielleicht ebenso, wie dieses bis jetzt beim Kohlenstoff und Stickstoff nachgewiesen ist, auch den Sauerstoff als Bildner eines freien Radikals beobachten:

$$R\cdot O\cdot O\cdot R \longrightarrow 2R\cdot O.$$

Als erstes Material zur Prüfung dieser Frage wählte ich wegen seiner leichten Zugänglichkeit das Triphenylmethyl-peroxyd, dessen leichte Veränderlichkeit schon von Gomberg bemerkt wird. Aus theoretischen Erwägungen heraus, wie sie häufig gegenüber dem

[1]) A. **381**, 200.

eigentümlichen Verhalten der Triphenylmethan-Derivate angestellt werden, hätte man annehmen können, daß bei einer Dissoziation dieses Peroxyds die Bindung am Kohlenstoff zuerst sich löse, daß also der Bildungsprozeß bei höherer Temperatur sich umkehre:

$$(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C + O_2.$$

Ein Gleichgewicht in diesem Sinne existiert aber nicht, da bei der Veränderung des Peroxyds keine Spur Sauerstoff entwickelt wird. Es findet vielmehr *eine Spaltung zwischen den beiden Sauerstoffatomen* statt, und zwar ist in siedendem Xylol die Umsetzung des Peroxyds schon nach 8 Minuten eine vollständige. Das Auftreten von *Triphenylcarbinol* deutet an, daß die Veränderung des Radikals $(C_6H_5)_3C.O$ zum Teil im oben gedachten Sinne vor sich gegangen ist. Der Hauptmenge nach (zu 60—70 %) aber verläuft die Reaktion in einer anderen Richtung. Das Radikal $(C_6H_5)_3C.O$ isomerisiert sich zu dem des *Methyls* $(C_6H_5)_2\dot{C}.O.C_6H_5$, indem offenbar das gewaltige Sättigungsbedürfnis des einwertigen Sauerstoffs in der Loslösung einer Phenylgruppe und in der Verschiebung der Valenzlücke an das Methan-Kohlenstoffatom seinen Ausdruck findet. Das so entstehende *Diphenyl-phenoxy-methyl* polymerisiert sich beim Erkalten der Lösung zu dem beständigen *Tetraphenyl-diphenoxy-äthan*, dem Diphenyläther des Benzpinakons,

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2C & - & C(C_6H_5)_2. \\ C_6H_5O & & OC_6H_5 \end{array}$$

Dieser Vorgang ist, wie beim Hexaphenyläthan, umkehrbar, mit dem Unterschied, daß die Dissoziations-Spannung dieses neuen Äthanderivats eine weit geringere ist. Die farblose, an sich sehr beständige Verbindung beginnt bei 130—140° unter Gelbfärbung zu dissoziieren, in Lösung tritt das Methyl schon in siedendem Xylol auf, ist aber am schönsten in seiner granatroten Lösung in heißem Naphthalin zu beobachten. Diphenyl-phenoxy-methyl ist ebenfalls autoxydabel, wenn auch nicht in dem Maße wie Triphenylmethyl. Kalte Benzollösungen — die offenbar in ganz geringem Betrag schon das Methyl enthalten — werden beim Stehen über Nacht infolge Autoxydation orangegelb unter totaler Zerstörung der ursprünglichen Substanz. Das Peroxyd ist hier nicht zu fassen gewesen. Brom wird von warmen Lösungen des Diphenylbenzpinakons ebenso wie vom Triphenylmethyl rasch aufgenommen.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig zerfällt die neue Verbindung quantitativ in *Benzhydrol-acetat* und *Phenol*; es entsteht wohl zuerst der Phenyläther des Benzhydrols, der infolge der

Massenwirkung des überschüssigen Eisessigs unter Abspaltung von Phenol in das Acetat übergeht.

$$\underset{C_6H_5O\quad OC_6H_5}{(C_6H_5)_2\dot{C}-\dot{C}(C_6H_5)_2} \longrightarrow 2(C_6H_5)_2\underset{O.CO.CH_3}{\dot{C}H} + 2C_6H_5.OH.$$

Über ein gleichzeitig auftretendes, stabiles, drittes Isomeres vom Triphenylmethylperoxyd siehe im experimentellen Teil.

Wie alle freien, organischen Radikale, die bis jetzt studiert worden sind, erleidet auch Diphenyl-phenoxy-methyl bei höherer Temperatur eine interradikale Veränderung unter Einbuße der Radikalnatur. Sie findet teilweise schon beim längeren Kochen in Xylollösung statt, rasch und vollständig aber beim Erhitzen auf 230°. Dabei tritt der Hauptsache nach nicht wie oben normale Autoreduktion ein, sondern anstelle eines Wasserstoffatoms wandert die Phenoxygruppe an das andere Radikal, während der Rest des Diphenylmethylens sich zu Tetraphenyl-äthylen polymerisiert:

$$4(C_6H_5)_2\dot{C}.OC_6H_5 \longrightarrow 2(C_6H_5)_2C<^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2.$$

Man erhält demnach (zu etwa 75 % der Theorie) Diphenoxy-diphenyl-methan und Tetraphenyl-äthylen. Ich glaube indessen, daß in geringem Betrag auch die erwartete Reaktion der Bildung von *O*-Phenyl-benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.O.C_6H_5$ vor sich geht, da stets in merklicher Menge Phenol erhalten wird, das, wie ich vermute, aus einer Spaltung dieser Verbindung neben Tetraphenyläthylen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

Die Selbstzersetzung des Triphenylmethyl-peroxyds.
C-Diphenyl-benzpinakon.

20 g Peroxyd werden in einer völlig luftfreien Kohlensäure-Atmosphäre mit 60 ccm Xylol am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 8 Minuten ist die an sich schwer lösliche Substanz in Lösung gegangen; man läßt die orangerote Flüssigkeit noch 2 Minuten weiter sieden und dann nach Zugabe von 70 ccm absolutem Alkohol langsam erkalten. Nach mehrstündigem Stehen ist das neue Isomere in fast farblosen, zusammenhängenden Krusten auskrystallisiert (12—14 g), aus der Lauge kann man nach dem Eindampfen im Vakuum durch Digerieren mit wenig Benzol-Alkohol noch ca. 1 g isolieren. Zur Analyse wird die Substanz aus Benzol umkrystallisiert; völlig farblose, rhomboedrische Tafeln, die auch an der Luft liegend lange (bis jetzt 2 Monate) haltbar sind. Unter Kohlensäure beginnt die Substanz bei 150° deutlich gelb zu werden und schmilzt bei 215° zu einer granatroten Flüssigkeit; beim Abkühlen, namentlich der noch nicht ge-

schmolzenen Verbindung geht die Farbe stark zurück. Bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung findet man schon bei 135° ein merkliches Sintern unter Gelbfärbung, das richtige Schmelzen tritt bei etwa 196° ein.

0.1606 g Sbst.: 0.5179 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.95, » 5.62.

Molekulargewicht. 0.1170 g Sbst., 15.4 g Benzol, $\varDelta = 0.077°$.

$C_{38}H_{30}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 518. Gef. 494.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin, etwas leichter in Äther, erheblich in Chloroform und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, besonders in der Wärme. Das Dissoziationsphänomen muß bei strengem Ausschluß von Luft beobachtet werden, da das Auftreten gelber Oxydationsprodukte die Erscheinung fast völlig verdeckt. Die Farbe des Diphenyl-phenoxymethyls ist der des Triphenylmethyls außerordentlich ähnlich, über das Spektrum siehe die folgende Mitteilung. Die reine Substanz ist in konzentrierter Schwefelsäure ohne Farbe schwer löslich; beim Stehen kommt langsame Gelbfärbung.

Reduktion. 2.3 g Diphenyl-benzpinakon werden fein gepulvert in 15 ccm Eisessig mit einem Überschuß von Zinkstaub einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Nach Zusatz vom gleichen Volumen Wasser zur heißen Lösung krystallisiert in kleiner Menge ein fester Körper in feinen Nadeln aus; er wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert und so in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 198° erhalten.

Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie das Reduktionsmaterial, ist also ein drittes und zwar sehr beständiges Isomeres vom Triphenylmethylperoxyd. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß es (Formel II) zum Diphenyl-benzpinakon im gleichen Verhältnis steht, wie der sog. Kohlenwasserstoff von Ullmann — den Tschitschibabin als Benzhydryl-tetraphenylmethan (I) erkannt hat[1]) — zum Hexaphenyläthan.

$$(C_6H_5)_3C.\langle\quad\rangle.CH(C_6H_5)_2. \qquad (C_6H_5)_2(C_6H_5O).C.\langle\quad\rangle.CH<^{C_6H_5}_{O.C_6H_5}.$$

I. II.

0.1124 g Sbst.: 0.3642 g CO_2, 0.0607 g H_2O.

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 88.37, » 6.00.

---

[1]) B. 37, 4709 [1904].

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, erst beim Stehen tritt Gelbfärbung auf; beim Kochen mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig wird sie nur langsam unter Rotfärbung der Lösung verändert.

Man filtrierte von diesem Nebenprodukt (0.2—0.3 g) ab, wusch mit Äther, setzte zur Lösung mehr Wasser und nahm die ölige Fällung vollständig in Äther auf (3-mal ausäthern!). Dann wurde die Ätherlösung mit Soda entsäuert und, nachdem dies geschehen, durch Schütteln mit Natronlauge vom gelösten Phenol befreit, das aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0.75 g reines Phenol (anstatt 0.83 g) zurück, das bei gelindem Abkühlen strahlig erstarrte und bei Sommertemperatur krystallisiert blieb, also rein war. (Zum Überfluß wurde ein Teil nitriert und mit dem durch Wasserdampf übergeblasenen *o*-Nitrophenol der Identitätsnachweis erbracht.) Das neutrale Reduktionsprodukt (1.35 anstatt 2.00) im Äther wurde im Vakuum destilliert; es ging fast vollständig zwischen 160° und 175° (11 mm Druck) über. Bei einer zweiten Destillation wurde eine scharf bei 171° (11 mm Druck) siedende Fraktion für die Analyse aufgefangen.

0.2938 g Sbst.: 0.8624 g CO_2, 0.1582 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.65, H 6.15.
Gef. » 80.05, » 5.98.

Das Acetat des Benzhydrols, das hier vorliegt, ist als krystallisierende Substanz von niedrigem Schmelzpunkt beschrieben. Ich habe mich nicht weiter bemüht, das Öl in feste Form zu bringen, da es sich durch alkoholisches Kali glatt zu Benzhydrol (Schmelzpunkt und Mischprobe bei 68°, Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure) und Essigsäure verseifen ließ.

Die Selbstzersetzung des Diphenyl-phenoxy-methyls.

Erhitzt man im Metallbad die Schmelze des Diphenyl-benzpinakons bei Ausschluß von Luft auf 230—240°, so ist in wenigen Augenblicken die ganze Substanz verändert. Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Aufkochen mit wenig Benzol in der Kälte krystallinisch und besteht im wesentlichen aus zwei Substanzen, dem Diphenyläther des Benzophenonhydrats, $(C_6H_5)_2C(OC_6H_5)_2$, und Tetraphenyl-äthylen. Wenn man die geschilderte Operation im Vakuum vornimmt, so gehen anfangs kleine Mengen Phenol, bei höherer Temperatur aber die beiden festen Substanzen zu etwa 75 % der Gesamtmenge über (Badtemperatur bis 280°). Zur Trennung kocht man das Gemenge mit absolutem Alkohol aus, der die sauerstoffhaltige Verbindung in der Wärme ziemlich leicht aufnimmt, den Kohlenwasserstoff aber fast ganz unge-

löst zurückläßt. Nach wiederholter Krystallisation aus heißem Alkohol wird das Diphenoxy-diphenyl-methan in glasklaren, spießigen Prismen erhalten, die zumeist radial angeordnet sind. Schmp. 132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Gasolin, auch mäßig in Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform.

0.1517 g Sbst.: 0.4763 g CO_2, 0.075 g H_2O. — 0.1495 g Sbst.: 0.4681 g CO_2, 0.0762 g H_2O.

$C_{25}H_{20}O_2$. Ber. C 85.23, H 5.68.
Gef. » 85.63, 85.27 » 8.52, 5.74.

Molekular-Gewicht: 0.1537 g in 12.8 g Benzol, $\Delta = 0.182°$.

$C_{25}H_{20}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. 329.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit der halochromen Farbe des Benzophenons. Versetzt man nach einigem Stehen mit Wasser, so wird die Flüssigkeit farblos. Durch Äther wird die entstehende Trübung aufgenommen und nach dem Umkrystallisieren aus Gasolin als Benzophenon vom Schmp. 48° agnosciert. Ganz glatt wird die Verbindung beim mehrstündigen Kochen ihrer Eisessiglösung mit starker, wäßriger Bromwasserstoffsäure gespalten; man erhält nach der oben beschriebenen Trennung als einzige Produkte reines Phenol und Benzophenon. Dadurch ist die Konstitution scharf bewiesen.

Das Tetraphenyl-äthylen wurde aus Benzol umkrystallisiert und so in großen, wetzsteinförmigen Spießen erhalten. Schmp. 221°. Beimischung eines Kontrollpräparats des Kohlenwasserstoffs änderte ihn nicht.

0.1960 g Sbst.: 0.6742 g CO_2, 0.1020 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$. Ber. C 93.97, H 6.02.
Gef. » 93.81, » 5.78.

Neben diesen Hauptprodukten der Selbstzersetzung des Diphenylphenoxymethyls treten auch stets Phenol und Benzophenon auf, letzteres besonders reichlich, wenn man mehrere Stunden in Xylol kocht. Nachdem man das Xylol im Vakuum abdestilliert hat, bleibt ein zäher, gelber Rückstand, der mit Äther digeriert wird. Der Inhalt der Ätherlösung wird im Vakuum destilliert; er geht bei 11 mm Druck bei einer Badtemperatur bis 240° fast vollständig über und wird durch Alkali in die genannten Bestandteile zerlegt. Das neutrale Öl ging bei nochmaliger Destillation unter 13 mm Druck konstant bei 167° über und erstarrte beim Animpfen alsbald zu reinem Benzophenon. (Aus Gasolin lange Spieße vom Schmp. 48°, wie Mischprobe; Schmelzpunkt des Oxims bei 141—142°.) Ich kann nicht mit Sicherheit sagen, wie das Benzophenon entstanden ist, vermute aber, daß es das

Produkt der normalen Radikalspaltung des neuen Methyls ist, die nach dem obigen Schema zu Benzhydrolphenyläther

= Tetraphenyläthylen + Phenol

und zu dem Rest

$$[H_5C_6O.C(C_6H_5)_2] — H$$

führen muß. Und aus letzterem wird wohl das Benzophenon durch irgend eine komplizierte Veränderung hervorgegangen sein. Es ist aber auch denkbar, daß vielleicht doch Autoxydation die Ursache seiner Entstehung ist, da bei dem 5—6-stündigen Kochen der Xylollösung am Ende ein geringer Zutritt von Luftsauerstoff nicht ganz vermieden worden ist. Es sei noch erwähnt, daß bei der besprochenen Zersetzung in Xylol — bei der übrigens nach der angegebenen Zeit immer noch etwa 30 % vom Ausgangsmaterial unverändert bleiben. — das Tetraphenyl-äthylen beim Behandeln des Rückstandes mit Äther ungelöst zurückbleibt und so leicht isoliert werden kann.

Die anderen Produkte der Selbstzersetzung des Triphenyl-methyl-peroxyds.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, nach welcher Richtung hin die 25 % vom Peroxyd, die sich nicht in Diphenyl-benzpinakolin verwandeln, zersetzt werden. Um dies festzustellen, habe ich die Xylollauge, die bei dem oben beschriebenen Versuch von der Krystallisation des Isomeren abgesaugt war, im Vakuum eingedampft; dem Rückstand wurde durch Benzol-Alkohol noch ca. 1 g davon entzogen; hierauf wurde der Rest, ein zähes, orangegelbes Öl, im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Beim Erhitzen bis auf 200° gingen 2.3 g eines hellgelben Öls über, die wie oben, in wenig Phenol (0.2 g) und fast 2 g Benzophenon zerlegt wurden. Bei stärkerem Erhitzen (Bad bis 300°) destillierte Triphenylcarbinol in beträchtlicher Menge über; eine genaue Ausbeutebestimmung war nicht möglich, weil dem sofort krystallisierenden Destillat harzige Beimengungen anhafteten. Das Carbinol schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 159° und zeigte die charakteristischen Reaktionen dieser wohlbekannten Verbindung. Aus dem zähen Rückstand (2.5 g) war in keiner Weise mehr etwas Einheitliches zu isolieren.

329. Kurt H. Meyer und Heinrich Wieland: Über das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1911.)

Trotz der großen Zahl von Untersuchungen, die in den vergangenen 10 Jahren über das Triphenylmethyl angestellt worden sind, liegen noch keinerlei Angaben über das optische Verhalten, über die Absorption dieses eigenartigen Kohlenwasserstoffes vor. Und gerade sie besitzt große Bedeutung angesichts der Beziehungen des gelben Kohlenwasserstoffs zu den ebenfalls gelben Triphenylcarbinol-Salzen und -Doppelsalzen. Im allgemeinen haben nämlich in der ganzen Gruppe die Lösungen der freien Methyle und die der Carboniumsalze die gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Farbe, wodurch vielfach die irrige Anschauung sich bildete, als befänden sich die Methyle in beiden Fällen in identischem Zustand. Zwar haben die wichtigen elektrochemischen Resultate von Walden[1]) und Gomberg[2]), nach denen die gelben Lösungen der Triphenylcarboniumsalze den elektrischen Strom gut leiten, also Ionen $R_3\overset{+}{C}$ enthalten, für diese Form des farbigen Triphenylmethyls eine scharfe Unterscheidung von dem auch chemisch ganz anders gearteten freien Radikal gebracht, allein für den Zustand des in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten, leitenden Triphenylmethyls fehlte die klare Erkenntnis. Wir haben nun im Verlauf einer Diskussion über das vorliegende Thema den recht naheliegenden Versuch gemacht, das Spektroskop zur Entscheidung der Sache zu Hilfe zu nehmen, und fanden dabei, daß die Spektra der beiden Lösungsgattungen von Grund aus verschieden sind: Triphenylmethyl — und auch alle anderen Methyle, die wir vornahmen — besitzt ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum, mit einem auch bei großer Verdünnung, wenn die allgemeine Absorption schon aufgehört hat, noch deutlich sichtbaren, scharf abgegrenzten Streifen und einem zweiten, weniger deutlichen, während die kontinuierliche Absorption der gelben Carbinolsalzlösungen bei gleicher Konzentration weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endigt. Das typische Bandenspektrum des Radikals Triphenylmethyl erinnert auffallend an das gleichartige, bandenreichere des Stickstoffdioxyds, auf dessen Verwandtschaft mit dem Triphenylmethyl der eine von uns (Wieland) vor einiger Zeit aufmerksam gemacht hat[3]). Es besteht

[1]) Ph. Ch. **43**, 443 [1903]. [2]) B. **37**, 2045 [1904].
[3]) B. **42**, 3029 [1909].

also optisch ein fundamentaler Unterschied zwischen dem freien gelben Radikal und dem gelben Triphenylmethyl-Ion, wie es in den binären Triphenylcarbinol-Derivaten anzunehmen ist. Die gleichartige Färbung des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze, wie sie sich subjektiv darstellt, ist demnach eine zufällige. In der *p*-Jod-Reihe erkennt man den Unterschied mit dem Auge allein: *p*-Trijod-triphenylmethyl ist rotstichig gelb, die Salze des Carbinols dagegen sind tief carmoisinrot gefärbt. Eine weit größere Differenz läßt sich einer Angabe von Schlenk[1]) entnehmen, nach der die Carbinolsalze vom Biphenylen-biphenyl-carbinol blau, das entsprechende Methyl aber braunrot gefärbt ist. Im gleichen Zusammenhang sei auf die verschiedene Farbe des Nitro-Radikals (NO_2) und des in den Lösungen der Nitrite vorliegenden Nitro-Ions hingewiesen. Nach derselben Richtung wie hier — Radikal tiefer gefärbt als Ion — fällt der Unterschied bei dem kürzlich von Staudinger[2]) beschriebenen Triphenylmethylcarbonsäurechlorid, wo das Methyl rotviolett, die Carbinolsalze aber gelb sind.

Das charakteristische Bandenspektrum der Methyle scheint uns für sie ein wichtiges Erkennungsmittel, namentlich in solchen Fällen, wo in einer Kette von Reaktionen nicht faßbare Methyle intermediär auftreten, die man wohl mit dem Spektroskop wird beobachten können. Es läßt sich jetzt auch scharf entscheiden, welche Art von Triphenylmethyl in der Lösung des Kohlenwasserstoffs in flüssigem Schwefeldioxyd vorhanden ist. Triphenylmethyl leitet — im Gegensatz zu Triphenylchlormethan und zu den gelben Carbinolabkömmlingen — nur in flüssigem Schwefeldioxyd; seine gelben Lösungen in Benzol[3]) und wie Hr. Lecher in Gemeinschaft mit uns feststellte, auch in den stärker dissoziierenden Lösungsmitteln Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol, leiten gar nicht. Seine Leitfähigkeit kann also nicht auf der bloßen Dissoziation von Hexaphenyläthan in Triphenylmethyl beruhen, es muß vielmehr, wie auch schon Walden und Schlenk vermuten, Bildung eines salzartigen Additionsprodukts stattgefunden haben. Dies äußert sich mit aller Deutlichkeit in der Absorption. Die nicht leitenden Lösungen in den organischen Lösungsmitteln zeigen scharf das Radikalspektrum, während in Schwefeldioxyd keine Banden, sondern lediglich die kontinuierliche Absorption der ionisierbaren Reihe sichtbar ist. Und man kann nun aus dieser Lösung, die alles Triphenylmethyl als Ion enthält,

[1]) A. **372**, 26; Habilitationsschrift S. 17.

[2]) B. **44**, 1629 [1911].

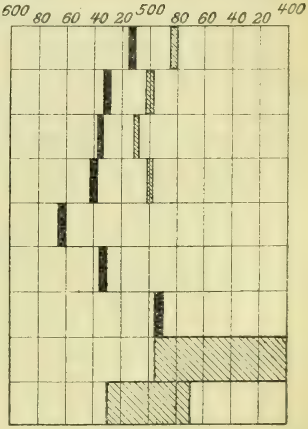
[3]) Schlenk, Weickel und Herzenstein haben dies für das völlig dissoziierte Tribiphenylmethyl festgestellt (A. **372**, 16).

das entladene Radikal, das echte Triphenylmethyl regenerieren, wenn man im Kohlensäurestrom das Schwefeldioxyd verdampft[1]). Dann erhält man nach dem Lösen des Rückstandes in Benzol das charakteristische Bandenspektrum wieder und kann, was bei der Schwefeldioxyd-Lösung nicht möglich ist, den Kohlenwasserstoff als Peroxyd ausschütteln.

Die optische Verschiedenheit zwischen Triphenylmethyl-Radikal und Triphenylmethyl-Ion befindet sich in bester Übereinstimmung mit der Auffassung, die von Baeyer[2]) schon vor 9 Jahren über die Beziehungen der beiden Formen zu einander geäußert hat.

Spektraltafel für die Methyle.

Triphenylmethyl . . . .
p-Tritolylmethyl . . . .
p-Trichlor-triphenylmethyl . . . .
p-Trijod-triphenylmethyl . . . .
Triphenylmethyl-carbonsäure-chlorid[3]) . . .
Diphenyl-phenoxy-methyl[4]) . . . .
Biphenylen-biphenyl-methyl[5]) . . . . .
Triphenylcarboniumsulfat . . . } in konz.
p-Trijodtriphenylcarboniumsulfat . } H_2SO_4[6])



[1]) Daß eine dissoziable Verbindung von Triphenylmethyl und Schwefeldioxyd in der Lösung vorhanden ist, erkennt man daran, daß das Gas gegen Ende zu ungleich langsamer, als seiner Tension entspricht, verdampft. Schlenk hat beim Tribiphenylmethyl eine labile Additionsverbindung mit Schwefeldioxyd sogar in krystallisiertem Zustand beobachtet (A. **372**, 25).

[2]) B. **35**, 1196 [1902]; **38**, 570 [1905].

[3]) Hr. Staudinger hat uns freundlichst ein Präparat des entsprechenden Peroxyds zugesandt, aus dem wir das Methyl darstellen konnten.

[4]) Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

[5]) Von Hrn. Schlenk gütigst überlassen. Habilitationsschrift München 1910, S. 17.

[6]) In sehr großer Verdünnung. Subjektiv erscheinen die Lösungen aber tiefer gefärbt, als die der untersuchten Methyle.

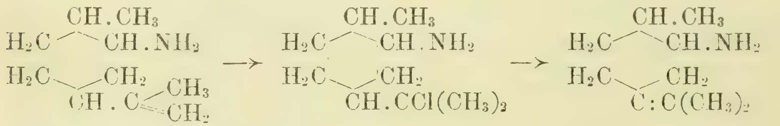
330. George Francis Morrell: Über Dihydro-terpenylamin.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.)

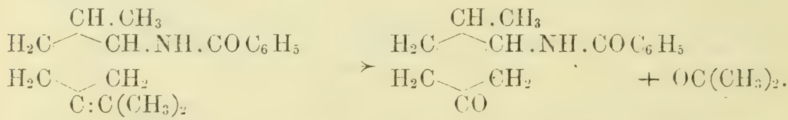
(Eingegangen am 2. August 1911.)

Als ich, einer Anregung von Hrn. Prof. Harries folgend, Dihydro-carvylamin in salzsaurer Lösung mit Ozon behandelte, beobachtete ich, daß diese Verbindung bereits nach kurzem Stehen durch die Chlorwasserstoffsäure allein eine Veränderung erleidet, indem daraus eine gesättigte, chlorhaltige Base gebildet wird. Letztere spaltet leicht wieder Chlorwasserstoff ab, und es entsteht ein neues, ungesättigtes Amin, welches optisch-inaktiv ist und ein Gemisch von zwei stereoisomeren Formen darstellt.

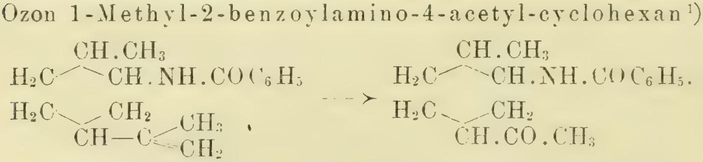
Durch Oxydation der Benzoylverbindungen mit Ozon in Eisessiglösung wurden Aceton und Benzoylamino-methyl-cyclohexanon erhalten, wodurch die Konstitution der neuen Base als Dihydro-terpenylamin aufgeklärt wird. Die Anlagerung und Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure geht also in folgender Weise vor sich:



und die Oxydation mit Ozon verläuft:



Entsprechend erhält man aus dem Benzoyl-dihydrocarvylamin mit Ozon 1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetyl-cyclohexan[1]):



Experimentelles.

Chlor-tetrahydro-carvylamin wird erhalten, wenn 20 g Dihydrocarvylamin in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit wohlgetrocknetem Salzsäuregas zunächst unter Eiskühlung, später nach

[1]) Anm. Genauere experimentelle Angaben findet man in der demnächst erscheinenden Inaugural-Dissert. Kiel.

der Neutralisation ohne Kühlung behandelt werden. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich dann vollkommen wieder auf. Durch Einstellen in Kältemischung bringt man einen Teil der neuen Verbindung in ziemlich reinem Zustande zur Abscheidung in langen, weißen Nadeln, während der Rest weniger rein durch Abdampfen des Äthers gewonnen werden kann. Wallach[1]) hat früher schon einmal eine ähnliche Beobachtung gemacht und gefunden, daß bei längerer Behandlung des Dihydrocarvylamins mit Chlorwasserstoffgas ein Dichlorhydrat entsteht. Es zeigte sich, als das auf oben beschriebenem Wege bereitete Salz über Kaliumhydroxyd einige Tage im Vakuum getrocknet wurde, daß es ständig Chlorwasserstoff abgab. Dagegen konnten bei einem nur kurze Zeit getrockneten Präparat auf ein Dichlorhydrat ziemlich befriedigend stimmende Werte erhalten werden.

0.1320 g Sbst.: 0.2631 g CO_2, 0.1097 g H_2O. — 0.1562 g Sbst.: 0.1908 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NCl, HCl$. Ber. C 53.10, H 9.29, Cl 31.41.
Gef. » 54.35, » 9.24, » 30.19.

Der Schmelzpunkt der frisch gewonnenen weißen, festen Verbindung liegt bei 205°; sie wird von den meisten Lösungsmitteln spielend aufgenommen. Aus einer wäßrigen Lösung wird durch starke Kalilauge eine ölige, chlorhaltige Base abgeschieden, die, mit Äther ausgeschüttelt und über festem Kalihydrat getrocknet, unter 12 mm Druck bei 119—121° unter geringer Zersetzung siedet. Beim Benzoylieren dieser Base nach Schotten-Baumann erhält man nur eine kleine Menge einer festen Substanz, die bei 205—210° schmilzt und sich als die Benzoylverbindung des später beschriebenen chlorfreien Dihydroterpenylamins erwiesen hat. Hieraus geht hervor, daß die Chlorbase nicht ganz einheitlich ist. Auch das nicht destillierte Öl gab dasselbe Resultat. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Chlorbase unter starker Zersetzung, es entstehen Ammoniak und Terpene.

Dihydro-terpenylamine.

So leicht die Chlorbase Chlorwasserstoff abzuspalten schien, so schwierig waren die Bedingungen herauszufinden, unter welchen diese Abspaltung quantitativ erfolgte. Schließlich ergab es sich, daß die neue Base in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man das feste Chlorhydrat in der vierfachen Menge Pyridin (je 10 g in 40 g Pyridin) im Einschlußrohr bei einer Temperatur von 140—145° vier Stunden erhitzt. Die Reaktion tritt schon bei ca. 80° ein, indessen ist es für die Ausbeute

[1]) A. **275**, 123 [1893].

besser, mit der Temperatur höher zu gehen[1]). Aus der Reaktionsmasse wird durch Destillation im Vakuum das Pyridin möglichst vollständig entfernt. Der feste Rückstand wird in Wasser gelöst und daraus mit Ätzkali die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und die ätherische Schicht mit Wasser zur Entfernung des Pyridins mehrfach durchgeschüttelt. Die Base siedet, über Kali getrocknet, zwischen 95° und 106° unter 15 mm Druck und hinterläßt kaum einen Rückstand. Die Ausbeute beträgt ca. 80 %. Zur weiteren Reinigung wurde das Chlorhydrat hergestellt, aus Wasser umkrystallisiert und hieraus die Base wieder abgeschieden. Der Siedepunkt liegt dann bei 96—100° unter 16 mm Druck. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, schwachem Geruch, die begierig Kohlendioxyd aus der Luft anzieht. Sie ist optisch-inaktiv.

$$d_{16.5}^{16.5} = 0.8909,\ n_{16.5}^{d} = 1.49284,\ n_\alpha = 1.48906,\ n_\gamma = 1.50749.$$

Mol.-Ref.$_D$ ber. für $C_{10}H_{19}N\overline{|}$ = 49.13, gef. 49.83.

Nach Eykman läßt sich das Inkrement daraus erklären, daß das Dihydroterpenylamin eine doppelte Bindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen $>C=C<$ besitzt.

Zur Analyse wurde das Pikrat durch Vermischen von absoluten ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure bereitet. Es schmilzt bei ca. 176°.

0.1148 g Sbst.: 0.2113 g CO_2, 0.0605 g H_2O. — 0.1028 g Sbst.: 12.9 ccm N (19.5°, 772 mm).

$C_{10}H_{17}.NH_2, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 50.26, H 5.76, N 14.66.
Gef. » 50.17, » 5.85, » 14.62.

Bei der Untersuchung der Derivate dieser Base zeigte es sich, daß sie nicht einheitlich ist und aus einem Gemisch von zwei Stereoisomeren besteht, die ich α- und β-Dihydro-terpenylamin nenne. Die Bildung dieses Isomeren ist deshalb merkwürdig, weil bei der Umwandlung von Dihydro-carvylamin in Dihydro-terpenylamin kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugt wird, und man von einer ganz einheitlichen optisch-aktiven Verbindung, durch Reduktion von *d*-Carvonoxim erhalten, ausgeht. Es muß also eine Umlagerung durch die Wirkung des Pyridins stattfinden. Diese Umlagerung scheint aber sehr leicht vor sich zu gehen, denn aus einem mit vieler Sorgfalt dargestellten Pikrat der β-Base wurde nachher bei der Benzoylierung wieder ein Gemisch der Benzoylkörper von α- und β-Base erhalten,

[1]) Beim Erhitzen mit Pyridin auf ca. 80° bildet sich vorwiegend α-Dihydroterpenylamin, bei höherer Temperatur entsteht das beschriebene Gemenge. Erhitzt man aber α-Dihydroterpenylamin allein mit Pyridin bis auf 220°, so bleibt es unverändert.

das aber hauptsächlich aus dem β-Körper bestand. Aus diesem Grunde ist es mir nicht gelungen, die beiden Basen in vollständig reinen Zustand überzuführen. Am ehesten scheint noch die β-Base rein zu sein, da ihre Salze viel schwerer löslich als diejenigen der α-Base sind. Indessen entsteht sie immer nur in sehr geringer Menge, während der Hauptanteil aus der α-Base besteht.

Benzoyl-α-dihydro-terpenylamin. Benzoyliert man das Dihydroterpenylamin in Pyridin, welches, wie vorhin beschrieben, gereinigt wurde, so erhält man eine weiße Krystallmasse, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemisch von zweierlei Formen erscheint. Zur Trennung wird am besten folgender Weg eingeschlagen. Zunächst wird die Base im Vakuum (15 mm) fraktioniert und in zwei Fraktionen, ca. 95—100° und 100—105°, zerlegt. Die erste besteht hauptsächlich aus dem α-, die zweite enthält das β-Isomere.

Die erste Fraktion wird darauf in absolutem Äther mit Salzsäuregas neutralisiert, wobei ein Teil als festes, reines Salz auskrystallisiert, etwa ein Drittel aber in Lösung bleibt. Vom Ausgeschiedenen wird abfiltriert: es ist das Chlorhydrat der β-Base. Das in Äther gelöste α-Chlorhydrat wird darauf mit Kali zersetzt, die Base abgeschieden, getrocknet und destilliert. Sie siedet nunmehr hauptsächlich bei 96—97° unter 15 mm Druck. Durch Benzoylieren in Pyridin erhält man ein Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219° schmilzt und weiße, lange Nadeln bildet.

0.0846 g Sbst.: 0.2458 g CO_2, 0.07090 g H_2O.

$C_{10}H_{17}.NH.CO\,C_6H_5$. Ber. C 79.38, H 8.95.

Gef. » 79.25, » 9.31.

In der Mutterlauge findet sich noch etwas Benzoylderivat der β-Base, daher ist die α-Base noch nicht ganz rein oder sie lagert sich beim Benzoylieren um.

Andere feste Derivate der α-Base habe ich bisher in reinem Zustande nicht darstellen können, da sie alle leichter löslich als diejenigen der β-Base sind und deswegen immer von den letzteren Beimengungen enthalten.

Oxydation des Benzoyl-α-terpenylamins mit Ozon.

Die reine Verbindung wurde fein gepulvert in der achtfachen Gewichtsmenge Eisessig suspendiert und mit ca. 10—12-prozentigem Ozon solange behandelt, bis eine klare Lösung entstand, die nicht mehr Brom entfärbte. Die Reaktionsmasse wurde hierauf während einer halben Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt, damit sich das Ozonid zersetzte. Hierbei konnte eine Gasentwicklung nicht beobachtet werden. Darauf wurde die Flüssigkeit im Va-

kuum destilliert, wobei ich die erste Fraktion bis ca. 20°, bei 15 mm, getrennt auffing. Sie bestand zum großen Teil aus *Aceton*. Die zweite Fraktion enthielt Eisessig. Im Kolben verblieb eine weiße Masse, welche, aus Wasser oder besser sehr verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert, dünne, weiße Nadeln bildete, die bei 183—185° schmelzen.

0.1108 g Sbst.: 0.2954 g CO_2, 0.0748 g H_2O.

$C_{14}H_{17}NO_2$. Ber. C 72.72, H 7.36.

Gef. » 72.78, » 7.50.

Da die Substanz Ketoncharakter besitzt, wie sich durch die leichte Überführung in ein Semicarbazon bezw. Nitrophenylhydrazon nachweisen läßt, so liegt hier sicher das *2-Benzoylamino-1-methyl-cyclohexanon-(4)* vor.

Derivate des β-Dihydro-terpenylamins.

Die vorher erwähnte höher siedende Fraktion der Rohbase wurde zur Darstellung der β-Derivate benutzt: die mit Ausnahme der Benzoylverbindung viel schwerer löslich als diejenigen der α-Base sind.

Nitrat. Die Base wird in Wasser suspendiert, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, wobei für die Gegenwart von soviel Wasser zu sorgen ist, daß nur ein Zehntel krystallinisch ausfällt. Nochmals aus Wasser umkrystallisiert, erhält man rechtwinklige Tafeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen.

Pikrat. Die Fraktion II wird in absolutem Äther mit einer Auflösung von Pikrinsäure in Äther versetzt, wobei sofort das Rohpikrat ausfällt. Zur Abscheidung des β-Pikrats wird mit heißem Wasser behandelt, worin die α-Verbindung leichter löslich ist. Bei wiederholtem Umkrystallisieren erhält man lange, goldgelbe Nadeln, die gegen 192° sintern und gegen 195° schmelzen.

Chlorhydrat. Der Unterschied in der Löslichkeit der Chlorhydrate der beiden Isomeren erscheint nicht so groß wie bei den bisher besprochenen Salzen. Immerhin erhält man ein ziemlich reines β-Chlorhydrat, wenn man das Gemenge des Chlorhydrats aus Wasser umkrystallisiert und den hierbei sich zuerst abscheidenden kleineren Anteil abfiltriert. Es bildet flache, quadratische Tafeln, die gegen 235° unter Zersetzung schmelzen.

0.1471 g Sbst.: 0.3400 g CO_2, 0.1374 g H_2O. — 0.2079 g Sbst.: 0.0394 g Cl. — 0.1542 g Sbst.: 0.0291 g Cl.

$C_{10}H_{17}.NH_2, HCl$. Ber. C 63.32, H 10.55, Cl 18.73.

Gef. » 63.04, » 10.39, » 18.95, 18.87.

Benzoyl-β-dihydro-terpenylamin.

Das β-Amin erhält man in ziemlich reinem Zustande durch Zersetzung der eben beschriebenen Salze mit Alkali. Es siedet ein wenig höher als die α-Verbindung, nämlich bei 100—101° unter 16 mm Druck.

Durch Benzoylierung dieser Base in Pyridin erhielt ich aus Alkohol breite Tafeln mit stumpfen Enden, die konstant scharf bei 178—179° schmelzen.

0.0861 g Sbst.: 0.2511 g CO_2, 0.0710 g H_2O.

$C_{10}H_{17}.NH.COC_6H_5$. Ber. C 79.38, H 8.95.

Gef. » 79.53, » 9.16.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoffsäure an Dihydroterpenylamin ergab wieder dasselbe Hydrochlorprodukt wie aus Dihydrocarvylamin.

Oxydation des Benzoyl-dihydro-carvylamins mit Ozon.

2 g Benzoylkörper wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert und bis zur Lösung mit Ozon behandelt. Die Reaktionsmasse wurde dann zur Zersetzung auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel eine weiße Masse aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218—219° schmilzt.

0.1240 g Sbst.: 0.3362 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 0.1524 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 781 mm).

$C_9H_{15}.NH.COC_6H_5$. Ber. C 74.13, H 8.10, N 5.40.

Gef. » 73.93, » 8.13, » 5.66.

Der Körper besitzt Ketoneigenschaften und ist deshalb *1-Methyl-2-benzoylamin-4-äthanoyl-cyclohexan* anzusprechen.

Es sollen besonders die Terpene, welche sich bei der Zersetzung des Dihydroterpenylamin-chlorhydrats und -phosphats bilden, noch eingehend untersucht werden.

331. C. Tubandt und W. Riedel: Über Superoxyde.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Unter gleichem Titel hat Tanatar[1]) in diesen Berichten eine Reihe von Mitteilungen veröffentlicht, in denen er die Ansicht vertritt, daß zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der sogenannten echten und unechten Superoxyde es vielleicht nicht nötig ist, konstitutionelle Unterschiede anzunehmen, sondern daß dazu thermochemische Gründe ausreichen könnten. Neben einer Reihe von Versuchen, die für die intermediäre Bildung zwar nicht direkt von Wasserstoffsuperoxyd, aber von Salzen desselben aus unechten Superoxyden sprechen könnten, führt

[1]) B. **33**, 205 [1900]; 36, 1893 [1903]; **42**, 1516 [1909].

er als direkten Beweis für seine Anschauung die interessante Beobachtung an, daß das gewöhnliche, durch Oxydation von Nickelhydroxydul mit Hypobromit dargestellte Nickelsuperoxyd die Reaktion der echten Superoxyde gibt, d. h. bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd bildet. Da Nickelsuperoxyd das einzige unechte Superoxyd ist, bei dem eine solche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erwartet werden kann, weil es unter jenen allein bei der Salzbildung die zur Wasserstoffsuperoxyd-Bildung erforderliche Wärmemenge zu entwickeln vermag, erscheint die einwandfreie Sicherstellung der Reaktion natürlich besonders wünschenswert.

Aber auch abgesehen von den Betrachtungen Tanatars, ist diese Reaktion des Nickelsuperoxydes für die Superoxydfrage von besonderem Interesse. Pellini und Meneghini[1]) haben eine grün gefärbte Verbindung NiO_2, aq dargestellt, die sie dem gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyd als echtes Superoxyd des Nickels gegenüberstellen, so daß also hier ein Fall, und zwar der einzige dieser Art, vorläge, daß von einem Metalloxyd die Existenz zweier Isomerer, die durch die Strukturbilder $\mathrm{Ni}\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O\end{array}$ und $\mathrm{Ni}\begin{array}{l}\diagup O\\ \quad\vdots\\ \diagdown O\end{array}$ dargestellt werden könnten. experimentell nachgewiesen wäre. Wenn nun aber beide Verbindungen bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd geben, so wäre, wie jüngst auch schon von Ebler und Krause[2]) hervorgehoben wurde, eigentlich ein charakteristischer Unterschied zwischen ihnen nicht vorhanden, und damit auch kein ausreichender Grund, sie als verschiedene Isomere im Sinne obiger Formelbilder zu betrachten; es sei denn, daß das schwarze Nickelsuperoxyd wirklich, wie Tanatar angibt, die Fähigkeit besitzt, bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd neu zu bilden, nicht abzuspalten wie die echten Superoxyde, sodaß das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds bei der Umsetzung beider Superoxyde also ganz verschiedenen Reaktionen zuzuschreiben wäre.

Bei einer ausführlicheren Experimentaluntersuchung des Nickelsuperoxydes hatten wir Veranlassung, uns auch mit den Versuchen Tanatars näher zu beschäftigen; wir gelangten dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen.

Versetzt man Nickelsuperoxyd, in Wasser möglichst fein suspendiert. mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, die tatsächlich aus Jodkalium Jod ausscheidet und eine gewisse kleine Menge verdünnter Permanganatlösung entfärbt; die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktionen mit Titandioxyd und mit Chromsäure und Äther sind uns dagegen niemals gelungen. Entgegen der Ansicht Tanatars sind

[1]) Z. a. Ch. **60**, 178 [1908]. [2]) Z. a. Ch. **71**, 153 [1911].

wir der Meinung, daß auch die erstangeführten Reaktionen nicht auf Wasserstoffsuperoxyd, sondern auf Perschwefelsäure bezw. Carosche Säure zurückzuführen sind, so unwahrscheinlich deren Bildung unter den eingehaltenen Bedingungen zunächst auch zu sein scheint. Mit stärkerer Schwefelsäure oder mit Kaliumhydrosulfat wird, wie wir fanden, namentlich Carosche Säure durch Nickelsuperoxyd in deutlich nachweisbarer Menge leicht gebildet, so daß ihr spurenweises Auftreten auch unter den von Tanatar eingehaltenen Bedingungen nicht überraschen kann. Auch die Beständigkeit der Perschwefelsäure und Caroschen Säure wird häufig unterschätzt. Für unsere Ansicht spricht denn auch die Tatsache, daß die Jodausscheidung selbst bei noch weiterer Verdünnung der Lösungen fast augenblicklich erfolgt, während Wasserstoffsuperoxyd in so starker Verdünnung, wie sie hier in Frage kommt, mit Jodwasserstoff verhältnismäßig langsam reagiert. Daß die Lösungen auch Permanganat entfärben, wäre dann allerdings nicht erklärt. In Wirklichkeit findet eine Umsetzung von Permanganat aber auch gar nicht statt, es wird nur durch die grüne Nickelfarbe der Lösung verdeckt. Auch gewöhnliche verdünnte Lösungen von Nickelsulfat verbrauchen scheinbar Permanganat: 0.5 g krystallisiertes Nickelsulfat oder -nitrat, in 100 ccm Wasser gelöst, etwa 10—15 Tropfen $^{n}/_{100}$-Permanganatlösung, also das Maximum dessen, was Tanatars Lösungen, in denen er Wasserstoffsuperoxyd annimmt, verbrauchen. Wir haben deshalb die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd in den mit Nickelsuperoxyd erhaltenen Lösungen in der Weise durchgeführt, daß zu einem Teil der Flüssigkeit Jodkalium direkt, zu einem zweiten gleichen Teil erst 1 ccm $^{n}/_{100}$-Permanganatlösung und dann Jodkalium hinzugefügt und dann in beiden Lösungen das ausgeschiedene Jod mittels $^{n}/_{100}$-Thiosulfatlösung bestimmt wurde; der Mehrverbrauch der mit Permanganat versetzten Lösung entsprach stets genau der zugefügten Permanganatmenge. Die Lösungen können also keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd enthalten haben[1]).

In weit größerer Menge als bei der Umsetzung mit Schwefelsäure wird nun aber nach Tanatar Wasserstoffsuperoxyd erhalten, wenn man Nickelsuperoxyd auf Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Cyankalium einwirken läßt; die hierbei auftretenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sind so groß, daß analytische Schwierigkeiten der geschilderten Art hier nicht bestehen; die Reaktion mit Titan gelingt stets völlig einwandsfrei. Aber auch hier kommen wir in Bezug auf die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes zu einem wesentlich anderen Ergebnis, nämlich dahin, daß es nicht dem Nickelsuperoxyd

---

[1]) Vergl. auch Pellini und Meneghini, a. a. O.

entstammt, noch von diesem neu gebildet wird, sondern erst nach erfolgter Umsetzung desselben mit der Cyanwasserstoffsäure durch die autoxydierende Wirkung der gebildeten komplexen Nickelcyanverbindung entsteht.

Man verfährt nach Tanatar wie folgt: Zu einer Lösung von 0.5—1 g Cyankalium in etwa 50 ccm Wasser wird so viel verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, daß die Hälfte des Cyankaliums zersetzt wird, in diese Lösung dann so lange Nickelsuperoxyd eingetragen, als es sich rasch auflöst, dann durch Ansäuern mit Schwefelsäure Nickelcyanid ausgefällt und abfiltriert. Das farblose Filtrat zersetzt Jodkalium, entfärbt bis 12 ccm $^{n}/_{100}$-Permanganatlösung und gibt mit Titan deutlich die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, welche nicht mehr auftritt, wenn erst mit Permanganat titriert wurde. Unsere Versuche bestätigten diese Beobachtungen, häufig konnten wir sogar einen noch erheblich größeren Verbrauch an Permanganat konstatieren.

Nun ist es jedoch niemals möglich, aus einer cyankalischen Lösung durch Ansäuern das Nickel vollständig als Cyanid auszufällen, die gleichzeitig freiwerdende Cyanwasserstoffsäure hält je nach ihrer Menge stets einen größeren oder kleineren Teil desselben als Nickelcyanwasserstoffsäure in Lösung, auch die völlig farblosen Lösungen enthalten stets eine gewisse Menge dieser komplexen Verbindung. Man kann nun leicht beobachten, daß Lösungen, die nach dem Ansäuern noch so viel Nickel in Form jener komplexen Verbindung enthalten, daß sie noch deutlich gefärbt sind, die Titanreaktion entweder gar nicht oder nur äußerst schwach geben, daß die Reaktion jedoch sofort sehr kräftig auftritt, sobald sich das Nickel nach längerem Stehen oder weiterem Zusatz von Säure bis auf einen kleinen Rest ausgeschieden hat. Das Wasserstoffsuperoxyd ist also gar nicht bei der Umsetzung des Nickelsuperoxydes mit Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium entstanden, sondern wird erst später, und zwar deutlich nachweisbar erst nach Zerstörung des größten Teiles des Nickelcyankomplexes gebildet.

Das läßt sich leicht nachprüfen. Löst man in der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumcyanidlösung nicht Nickelsuperoxyd, sondern Nickelhydroxydul oder gibt auch zu der Lösung irgend ein Nickelsalz und verfährt im übrigen wie oben, so beobachtet man genau dasselbe wie dort: die urspünglich keine oder nur sehr schwache Oxydationswirkung aufweisenden Lösungen geben nach der Ausfällung des größten Teiles des Nickelcyanids alle mit Titan kräftige Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds auf einen Autoxydationsvorgang zurückzu-

führen ist. Die autoxydierende Wirkung des Nickelhydroxyduls ist seit langem bekannt; man weiß, daß feuchtes Nickelhydroxydul beim Stehen an der Luft die Fähigkeit erlangt, Jod in Freiheit zu zetzen und daß alkalihaltiges Hydroxydul bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Sulfit an der Luft in schwarzes Oxyd übergeht. Während hier aber als Produkt des Autoxydationsvorganges nur das Oxyd auftritt, das Wasserstoffsuperoxyd dagegen zur Oxydation des Sulfits verbraucht wird, tritt bei der Autoxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure umgekehrt nur das Wasserstoffsuperoxyd in die Erscheinung während die Nickelverbindung keine unmittelbar erkennbare Veränderung erleidet, da Verbindungen eines höherwertigen Nickels unter diesen Bedingungen natürlich nicht beständig sein können, sondern sofort nach ihrer Bildung teils durch freiwilligen Zerfall, teils durch Reaktion mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Nickeloverbindungen übergehen. Nur unter besonderen Verhältnissen, und vor allem erst in ganz verdünnten Lösungen tritt die letztgenannte Reaktion so stark zurück, daß größere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd der Zersetzung entgehen und deutlich nachgewiesen werden können; das ist offenbar auch der Grund, daß diese Autoxydationsvorgänge bei der Nickelcyanwasserstoffsäure bisher der Beobachtung entgangen sind. Auch bei anderen Autoxydationsvorgängen, besonders beim Kobaltocyankalium [1]), ist eine solche Abhängigkeit der Menge des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds von der Konzentration und anderen äußeren Bedingungen festgestellt und ihre Ursache in dem mehr und minder starken Hervortreten solcher Nebenreaktionen erkannt worden.

Noch verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß in den sauren, noch reichliche Mengen der komplexen Nickelcyanwasserstoffsäure enthaltenden Lösungen, die keine deutliche Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion mit Titan erkennen lassen, diese sofort kräftig hervortritt, wenn man einige Tropfen Permanganatlösung hinzufügt. Wir haben hier also den interessanten Fall vor uns, daß in saurer Lösung unter Vermittlung der Nickelcyanwasserstoffsäure aus Permanganat Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird. Die Reaktion wird noch verstärkt, wenn man der Lösung das Titan vor Zusatz des Permanganats zufügt; da die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Titan offenbar schneller verläuft als diejenige mit Permanganat, wird das gebildete Wasserstoffsuperoxyd von dem Titan sofort weggefangen und dadurch der Wiederzerlegung durch die momentan immer im Überschuß vorhandene Permangansäure entzogen. Zugleich ergibt sich hieraus aber auch, daß der Permanganat-Verbrauch der nach Tanatar erhaltenen

[1]) Manchot, B. **33**, 3183 [1900].

Lösungen nicht ausschließlich dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden kann; auch freie Nickelcyanwasserstoffsäure, die wie oben erwähnt, stets in kleinen Mengen auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, entfärbt Permanganatlösung sehr rasch im Gegensatz zu freier Blausäure, die gegen Permanganat verhältnismäßig sehr beständig ist. Durch die Gegenwart von Titan wird die Oxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure noch erheblich beschleunigt, während der Blausäure gegenüber ein solcher katalytischer Einfluß des Titans nicht bemerkbar wird.

Es besteht nach dem Mitgeteilten also kein Grund, eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Nickelsuperoxyd anzunehmen und damit dem Nickelsuperoxyd eine Sonderstellung unter den unechten Superoxyden einzuräumen. Damit ist aber der von Tanatar vertretenen Ansicht über die Konstitution der echten und unechten Superoxyde die wichtigste experimentelle Grundlage entzogen, dagegen die fundamentale Verschiedenheit des gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyds von der von Pellini und Meneghini dargestellten Verbindung sichergestellt. Die interessante Tatsache, daß von dem Nickel zwei isomere Oxyde im Sinne der obigen Formelbilder existieren können, erscheint von dieser Seite her also experimentell wohl begründet, dagegen wird es zur endgültigen Entscheidung der Frage noch einer Prüfung des bereits von Tanatar erhobenen Einwandes bedürfen, daß das von P. u. M. erhaltene Produkt möglicherweise nicht ein echtes Salz des Wasserstoffsuperoxydes, sondern eine Molekularverbindung desselben mit Nickelhydroxydul darstellt.

332. Arthur George Green und Salomon Wolff: Anilinschwarz und seine Zwischenkörper.

(Eingegangen am 17. Juli 1911.)

Wie in einer früheren Veröffentlichung über dieses Thema von Green und Woodhead[1]) bereits gezeigt worden ist, sind die primären Oxydationsprodukte des Anilins eine Reihe chinoider Abkömmlinge der farblosen Base Leukemeraldin; mit dieser Annahme schließen sich diese Autoren gewissermaßen Willstätters Ansichten an[2]).

[1]) Green und Woodhead, Soc. 97, 2388 [1910].

[2]) Natürlich muß meine 1908 auf den damaligen Kenntnissen basierte Annahme einer dreikernigen Struktur für Emeraldin und Nigranilin wegfallen und der durch spätere Versuche festgestellten achtkernigen Konstitution von Willstätter entsprechend angepaßt werden. A. G. G.

Diese primären Produkte sind wechselseitig leicht in einander überführbar durch Oxydation oder Reduktion, und die bei der quantitativen Bestimmung des bei diesen Operationen verbrauchten Sauerstoffs oder Wasserstoffs erhaltenen Resultate unterstützen die Annahme einer achtkernigen Struktur (angenommen eine offene Kette) und stellen die folgenden Konstitutionsformeln für die einzelnen Verbindungen fest:

Leukemeraldin,

$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH_2.$

Farblose amorphe Base. Beinahe unlöslich in allen Lösungsmitteln. Hoher Schmelzpunkt.

Protemeraldin,

$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:C_6H_4:NH.$

Blaue Base, welche gelbgrüne Salze bildet. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit grasgrüner Farbe.

Emeraldin,

$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:C_6H_4:N.C_6H_4.N:C_6H_4:NH.$

Violettblaue Base, bildet grüne Salze[1]). Löslich in Pyridin mit hellblauer Farbe und in 80-prozentiger Essigsäure mit reingrüner Farbe. Die Salze sind beständig aber die Base, wird langsam an der Luft zur Nigranilinbase oxydiert.

Nigranilin,

$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:C_6H_4:N.C_6H_4N:C_6H_4:N.C_6H_4.N:C_6H_4:NH.$

Blaue Base, gibt blaue Salze. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit rein blauer Farbe. Die Salze sind unbeständig und verändern sich leicht zu Salzen des Emeraldins, wobei gleichzeitig Chinon entsteht. Die Base ist beständig.

---

[1]) Durch den Gebrauch des Namens »Emeraldin« für das durch Polymerisation des Chinon-phenyldiimids entstande Imid $C_{24}H_{20}N_4$ ist eine beträchtliche Verwirrung entstanden. Dieser Körper wurde von Caro, Nietzki, Nover und auch von Willstätter und Moore (siehe auch Willstätter und Dorogi, B. **42**, 4123 [1909]) irrtümlicherweise für das wahre Emeraldin angesprochen. Es sollte der Name »Emeraldin« für die zuerst von Calvert, Cliff und Lowe auf der Faser hergestellte Verbindung erhalten bleiben, während Willstätter und Dorogis Vorschlag dieses Produkt »Dreifach-chinoides Anilinschwarz« zu nennen, nicht zulässig ist, weil die reine Verbindung weder dreifach-chinoid noch schwarz ist.

Pernigranilin,
$C_6H_5.N:C_6H_4:N.C_6H_4.N:C_6H_4:N.C_6H_4.N:C_6H_4:N.C_6H_4.N:C_6H_4:NH$.

Purpurne Base, bildet purpurne Salze. Löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit violetter Farbe. Die Base und deren Salze sind sehr unbeständig und gehen leicht in die niedrigeren chinoiden Stufen über, wobei gleichzeitig Zersetzungsprodukte entstehen.

Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß man aber keines von den vier obengenannten Oxydationsprodukten des Anilins richtig als »Anilinschwarz« bezeichnen kann, obwohl die von früheren Autoren (Müller, Nietzki, Guyard, Kayser usw.) in Substanz dargestellten »Anilinschwarze« höchst wahrscheinlich hauptsächlich aus einer Mischung von Emeraldin resp. Nigranilin mit verschiedenen Mengen der weiteren Kondensationsprodukte bestehen. In Wirklichkeit sind diese »Schwarze« nicht identisch mit dem wahren, auf der Faser hergestellten Anilinschwarz, welches hauptsächlich aus dem »Unvergrünlichen Schwarz« besteht. Bei der Reduktion des letzteren entsteht nicht das obengenannte Leukemeraldin, sondern ein Leukoschwarz, welches leicht durch Luft zum ursprünglichen Farbstoff zurückoxydiert wird. Die Bildungsbedingungen auf der Faser und die Eigenschaften des aufgefärbten Farbstoffs bestätigen die von Green 1908 vetretene Ansicht, daß das echte Anilinschwarz ein bei der Kondensation des Anilins mit den vorhergenannten primären Oxydationsprodukten des Anilins entstandenes Azin oder eine Azoniumverbindung ist. Wir hoffen, in einer späteren Veröffentlichung den weiteren Nachweis zur Bestätigung dieser Schlußfolgerung zu führen.

Die obigen Ansichten stehen in gewissem Widerspruch zu den Resultaten, welche Willstätter und seine Schüler in ihren wertvollen Untersuchungen über dieses Thema erhalten haben. Willstätter und Dorogi[1]) bezeichnen die Produkte, welche sie »Dreifach-chinoides Schwarz« und »Vierfach-chinoides Schwarz« nennen, mit denselben Formeln, wie sie Green und Woodhead für das Nigranilin bezw. Pernigranilin aufgestellt haben, obwohl die erstgenannten Autoren ihr »Dreifach-chinoides Schwarz« als im wesentlichen identisch mit dem Emeraldin zu betrachten scheinen. Ferner betrachten sie alle »Anilinschwarze« als chinoide Oxydationsstufen des nur *para*-Bindungen enthaltenden Leukemeraldins (oder dessen Sauerstoff-Analogen), eine Schlußfolgerung, welcher das Verhalten dieser Körper bei der Reduktion entgegensteht.

Die Produkte, welche von Willstätter und Dorogi mit diesen Namen und Formeln bezeichnet werden, sind bei der Oxydation des

---

[1]) Willstätter und Dorogi, B. **42**, 2147, 4118 [1909].

Anilins unter wesentlich ähnlichen Bedingungen entstanden, wie das Emeraldin und Nigranilin von Green und Woodhead, mit dem Unterschiede, daß die Produkte der erstgenannten Autoren später einer längeren Behandlung mit Säuren zwecks Entfernung mineralischer Bestandteile unterzogen werden. Es war, abgesehen von dieser nachträglichen Behandlung, zu erwarten, daß diese Produkte, der Bildungsweise nach, identisch mit Emeraldin und Nigranilin und deshalb zweifach- bezw. dreifach-chinoid sein würden. Die hohe (drei- und vierfach-chinoide) Oxydationsstufe, die Willstätter und Dorogi für ihre Präparate gefunden haben, steht auch der von Green und Woodhead gefundenen Tatsache entgegen, daß unter dem Einfluß verdünnter Säuren die höheren chinoiden Stufen leicht in die niedriger chinoiden Verbindungen übergehen.

Nach einer Untersuchung von sechs, genau nach der Vorschrift von Willstätter und Dorogi dargestellten Anilinschwarzen, gelangten Green und Woodhead zu dem auch von uns bestätigten Schluß, daß diese Präparate keine einheitlichen Körper sind, sondern aus Mischungen des Emeraldins mit Polymerisations- oder Zersetzungsprodukten bestehen. Beim Behandeln mit 80-prozentiger Essigsäure löste sich das Emeraldin, während das unlösliche Polymerisationsprodukt zurückblieb. Letzteres, welches in einer Menge von 20--50% vorhanden und zweifellos durch die nachträgliche Säurebehandlung entstanden war, steht wahrscheinlich in keinem Verhältnis zum wirklichen »Anilinschwarz«.

Anderseits sind die von Willstätter und Dorogi vertretenen Ansichten durch eine Reihe von analytischen Resultaten in einer späteren Veröffentlichung von Willstätter und Cramer[1]) anscheinend bestätigt werden. Die letztgenannten Autoren haben eine neue Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden Gruppen mittels Phenylhydrazin und Messung des dabei entbundenen Stickstoffs ausgearbeitet. Bei der Anwendung dieser interessanten Methode auf die obengenannten »Anilinschwarze« stimmen die von ihnen erhaltenen Resultate mit den Formeln von Willstätter und Dorogi überein.

In Rücksicht auf die den unseren widersprechende Natur dieser Ergebnisse schien es uns nötig, diese Frage einer weiteren Prüfung zu unterziehen, und insbesondere die Grenzen der Anwendbarkeit der Phenylhydrazin-Methode festzustellen und zu prüfen, ob diese letztere bei der Anwendung auf Emeraldin und Nigranilin zu Resultaten führen würde, die mit den nach der Titantrichlorid-Methode erhaltenen übereinstimmen.

---

[1]) Willstätter und Cramer, B. 43, 2976 [1910].

An erster Stelle haben wir die Methode mit einer Reihe von einfachen Chinonen durchgeführt. Die Resultate zeigten, daß mit solchen Chinonen oder Chinonimiden, welche bei einer niedrigen Temperatur (90° oder darunter) reduzierbar sind, gute oder annähernde Resultate zu erhalten sind, aber daß bei höheren Temperaturen die Resultate ungenau oder völlig wertlos werden wegen der Tatsache, daß in vielen Fällen die Selbstzersetzung des Phenylhydrazins schon bei ca. 100° anfängt und durch eine weitere Temperatursteigerung erheblich beschleunigt wird.

Deshalb ist nach unseren Beobachtungen diese Methode nur dann anwendbar, wenn die Leukoverbindung bei einer nicht 80—90° übersteigenden Temperatur gebildet wird. Zum Beispiel erhielten wir gute Resultate mit Phenanthrenchinon, Barsilowski's Imid,

$$C_6H_2(CH_3)(NH_2)(:N.C_7H_7)_2,$$

und dessen niedrigen Homologen, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(:N.C_7H_7)(:N.C_6H_5)$. Wir haben definitiv festgestellt, daß, im Gegensatz zur Ansicht von Willstätter und Cramer, primäre Oxydationsprodukte des Anilins (wie Emeraldin und Nigranilin) bei Temperaturen bedeutend unter 80—90° vollständig zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduziert werden, so daß, wenn diese Grenzen nicht überschritten werden, die Methode mit gutem Erfolge auf die in Frage kommenden Verbindungen anwendbar sein sollte. Sobald aber die Temperatur erhöht wird, kann man nochmals weitere Mengen Stickstoff erhalten, obwohl das reduzierte Produkt keine weitere Änderung erfährt; die Gasentwicklung wird sogar beinahe kontinuierlich, so lange noch Phenylhydrazin da ist.

Wir halten uns deshalb für berechtigt anzunehmen, daß diese Stickstoffentwicklung nicht von einer weiteren Reduktion von chinoiden Gruppen herrührt, wie Willstätter und Cramer annehmen, sondern der Autoreduktion des Phenylhydrazins nach folgender Gleichung zuzuschreiben ist:

$$2C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_6 + N_2 + NH_3.$$

Diese Zersetzung, die zuerst von Walter[1]) beobachtet wurde, ist neulich von Chattaway und Alderidge[2]) weiter untersucht worden, während Struther[3]) gezeigt hat, daß diese Reaktion durch kleine Mengen gewisser Substanzen wie Kupferchlorür oder Kobaltcyanid erheblich beschleunigt wird.

Wir hegen die Meinung, daß die von Willstätter und Cramer bei 100° und 150° gesammelten Gasmengen von dieser Selbstzer-

---

[1]) J. pr. [2] **53**, 471 [1896]. [2]) Soc. **99**, 404 [1911].
[3]) P. Ch. S. **21**, 95 [1905].

setzung herrühren und nicht von einer Reduktion gewisser chinoider Gruppen, welche, wie diese Autoren annehmen, bei einer niedrigeren Temperatur unreduziert bleiben.

Die Versuche, welche wir mit drei nach der Willstätter und Dorogischen Vorschrift dargestellten Präparaten durchgeführt haben, nämlich »Bichromat-Schwarz«, »vierfach-chinoides Chloratschwarz« und das durch Luftoxydation bei Gegenwart von *p*-Phenylendiamin erzeugte Schwarz (das sogenannte »Greensche Schwarz«) zeigten alle, daß bei Temperaturen über 80—90° eine konstante Stickstoffentwicklung stattfindet, welche gewöhnlich nach 40 oder 50 Minuten weit mehr Gas liefert, als für irgend eine mögliche Formel berechnet ist.

Bei dem sogenannten »Greenschen Schwarz« war diese Gasentwicklung besonders heftig und fand bei einer niedrigeren Temperatur statt, wahrscheinlich wegen katalytischer Beschleunigung der Selbstzersetzung durch Spuren von Kupfer (eine auch von Willstätter und Cramer beobachtete Tatsache).

Bei der Anwendung der Phenylhydrazin-Methode auf unser Emeraldin und Nigranilin erhielten wir bei 80—90° Resultate, welche sehr gut mit den früher von Green und Woodhead für diese Körper aufgestellten Formeln übereinstimmten; aber durch allmähliche Erhöhung der Temperatur bis 150° fand eine weitere Stickstoffentwicklung statt, welche nicht aufhörte und nach 70 Minuten ca. das Dreifache des bei 80—90° erhaltenen Volumens betrug.

Willstätter und Cramer nehmen an, daß die Selbstreduktion des Phenylhydrazins unter 150—200° unbedeutend ist, und haben für ihre Versuche Temperaturen bis zu 150° benutzt. Nach den oben angeführten Tatsachen erscheint es aber sicher, daß hierauf bezogene Schlußfolgerungen unhaltbar sind.

Andererseits stehen die von uns gefundenen Stickstoffzahlen bei Anwendung der Willstätter und Dorogischen »Schwarze« bei 80—90° in Übereinstimmung mit der früher gemachten Annahme, daß die Produkte hauptsächlich aus einer Mischung von Emeraldin und durch die Säurebehandlung entstandener Polymerisationsprodukte bestehen.

Um diese Ansicht weiter zu bestätigen, haben wir ein »Bichromatschwarz« genau nach der Willstätter und Dorogischen Vorschrift hergestellt, aber ohne nachträgliche Säurebehandlung. Dieses Produkt war ganz verschieden von dem, welches einer Säurebehandlung unterworfen wurde und zeigte sich völlig identisch mit dem nach der Methode von Green und Woodhead dargestellten Emeraldin.

Die freie Base war ein dunkelblaues Pulver, welches grüne Salze bildet. Es löste sich in Pyridin mit hellblauer Farbe und war völlig

löslich in 80-prozentiger Essigsäure zu einer grünen Lösung. Die einzige Verunreinigung bestand aus einer kleinen Beimischung von Chromhydroxyd. Durch die quantitative Reduktion mit Phenylhydrazin bei 80—90° wurde es in farbloses Leukemeraldin übergeführt, während das Volumen des entbundenen Stickstoffs dem der zweifach-chinoiden Formel entsprach.

Wir sind deshalb der Meinung, daß die »Anilinschwarze« von Willstätter und Dorogi, ob man sie als »dreifach« oder als »vierfach-chinoid« bezeichnet, insofern, als sie dem früher erwähnten »Reinigungsverfahren« unterworfen waren, tatsächlich nichts anderes sind als Mischungen von Emeraldin mit Polymerisations- oder Zersetzungsprodukten, auf welch letztere Bestandteile ihre Eigenschaften teilweise zurückzuführen sind. Die ursprünglichen Oxydationsprodukte (vor der Säurebehandlung) sind Emeraldin und Nigranilin.

Wir haben bis jetzt die »hydrolysierten Schwarze« dieser Autoren nicht untersucht, aber der Darstellungsweise dieser Körper gemäß scheint es wohl möglich, daß sie auch nur Mischungen von Emeraldin (oder dessen Sauerstoffhomologon $C_{48}H_{37}ON_7$) mit Polymerisationsprodukten sind, und daß der größere Reduktionswiderstand auf der Anwesenheit eines Übergewichts an diesen letzteren zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil.

Die Reduktionen wurden nach der von Willstätter und Cramer angegebenen Vorschrift ausgeführt, mit dem Unterschiede, daß wir im geschlossenen Gefäß mit der Phenylhydrazinbase[1]) statt des Phenylhydrazincarbamats reduziert haben. Für jeden Versuch wurden davon ca. 2—3 ccm verwendet.

Diese wurden durch einen in der Seite des Reaktionsgefäßes eingeschmolzenen Tropftrichter zugelassen. Die Reduktionstemperatur stieg nicht über 80—90°. In einigen Fällen haben wir Xylol verwendet, um die Reaktion etwas zu mäßigen.

Emeraldin.

Dies wurde nach der Methode von Green und Woodhead durch Oxydation des Anilins mit chlorsaurem Natrium bei Gegenwart von Vanadinchlorid dargestellt.

Es wurde gefunden, daß das Produkt dieser Reaktion aus reinem Emeraldin besteht und nicht, wie die eben genannten Autoren be-

---

[1]) Weil die Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure durchgeführt wird, ist es gleichgültig, ob man das Carbonat des Phenylhydrazins oder die freie Base verwendet.

haupteten, aus einer Mischung von Emeraldin und Nigranilin. Diese Annahme entstand wohl durch die Tatsache, daß die Emeraldinbase beim Trocknen an der Luft leicht zum Nigranilin oxydiert wird, so daß das Produkt, welches sich zuerst mit reingrüner Farbe in 80-prozentiger Essigsäure löst, nach 2 oder 3 Tagen mit hellblauer Farbe aufgenommen wird. Es ist deshalb notwendig, während des Trocknens die Luft sorgfältig auszuschließen und das Produkt in einem gut geschlossenen Gefäß aufzubewahren.

Es wurde die Base im gepreßten Zustand mit einem Wassergehalt von 57 % (Probe A) und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator (Probe B) der Analyse unterzogen. Wasserbestimmungen wurden zu gleicher Zeit ausgeführt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther ausgewaschen und getrocknet und stellte dann ein fast farbloses, aus Leukemeraldin bestehendes Pulver dar.

Substanz	Angewandt g	Volumen des Stickstoffs ccm	Temp. °	Bar. mm	Stickstoffzahl gefunden	Stickstoffzahl Theorie für 4H
Emeraldin A [57 % Wasser + 0.1 % Asche]	0.499	15.4	20	761	8.38	7.74
Emeraldin B [8 % Wasser + 0.1 % Asche]	0.2986	17.6	21	762.5	7.37	7.74
	0.2986	17.3	21	762.5	7.24	7.74

Die Resultate stimmen mit der zweifach-chinoiden Formel überein.

Nigranilin.

Es wurden 2 Proben des Nigranilins verwendet. A wurde durch Oxydation des Emeraldins mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak und B ohne Ammoniak gewonnen.

Das erste Produkt zeigt ziemlich niedrige Resultate.

Substanz	Angewandt g	Volumen des Stickstoffs ccm	Temp. °	Bar. mm	Stickstoffzahl gefunden	Stickstoffzahl Theorie für 6H
Nigranilin A [25 % H_2O]	0.199	13.0	16 6	755	10.06	11.61
	0.203	13.4	16.6	755	10.17	11.61
Nigranilin B [11 % H_2O]	0.196	17	17	756	11.29	11.61
	0.196	16.6	15	756	11.12	11.61
	0.1506	13	16	756	11.31	11.61

Die Resultate stimmen mit der dreifach-chinoiden Formel überein.

Die Wirkung der Temperaturerhöhung während der Reduktion ist aus folgender Tabelle zu ersehen. Es wurde eine andere Probe des Nigranilins verwendet.

Substanz	Angewandt g	Reduktionstemperatur °	Zeit Min.	Volumen des Stickstoffs bei 18.4° und 745 mm Druck ccm
Nigranilin C [32 % H_2O]	0.2062	70—80	10	16.0
		80—90	10	16.2
		90—110	10	20.4
		110—120	10	24.2
		120—130	10	29.0
		130—140	10	37.4
		140—150	10	43.4
		140—150	20	49.4

Nach der Beendigung des Versuchs betrug das ganze Volumen des entwickelten Stickstoffs also mehr als das Dreifache der bei 70—80° gesammelten Gasmenge, und dabei war die Gasentwicklung noch nicht zu Ende.

Willstätter und Dorogis »Bichromat-Schwarz«.

Dies war dasselbe Produkt, das Green und Woodhead zu ihren Versuchen verwendet haben. Es löste sich teilweise in 80-prozentiger Essigsäure und enthielt 12.6 % Wasser und 0.2 % Asche.

Versuch	Angewandt g	Reduktionstemperatur °	Zeit Min.	Vol. des Stickstoffs entwickelt bei 16° und 753 mm ccm
I	0.1976	100	10	13.6
		150	10	22
		150	20	25
		150	30	27.4
		150	40	29.4
II	0.1946	100	10	13
		150	10	16.6
		150	20	21 4
		150	30	24
		150	40	26
		150	50	27.6

Beim Beenden der Operation war die Gasentwicklung noch nicht vorüber.

Willstätter und Dorogis »Vierfach-chinoides Chlorat-Schwarz«.
Angewandt 0.205 g.

Reduktions-temperatur °	Zeit Min.	Vol. N ccm
70—110	10	15.2
110	10	19.2
110	20	22.4
150	10	27.6
150	15	36.0
150	20	44.0
150	30	69 0

Willstätter und Dorogis »Greensches Schwarz«.
Angewandt 0.152 g.

Reduktions-temperatur °	Zeit Min.	Vol. N ccm
70—100	5	24.0
100	5	28.4
100	10	32.0
100	15	35.6
100	20	38.6
100	25	40 6
120	5	43.6
120	10	47.0
120	15	52.4
120	20	56.4

»Bichromat-Schwarz«, dargestellt ohne Säurebehandlung [Emeraldin].

Das Produkt wurde nach der Vorschrift von Willstätter und Dorogi dargestellt, aber es wurde die nachträgliche Säurebehandlung weggelassen. Das Präparat sah beinahe genau so aus wie das von Green und Woodhead dargestellte Emeraldin und war vollständig löslich in 80-prozentiger Essigsäure mit hellgrüner Farbe.

Die Analysenprobe enthielt 13.3 % Wasser und 0.6 % Asche.

Die Reduktion wurde bei 80—90° durchgeführt und hierbei eine farblose Leukoverbindung erhalten.

Versuch	Angewandt g	Vol. des Stickstoffs ccm	Temperatur °	Barometer mm	Stickstoffzahl	
					gefunden	Theorie f. 4 H
I	).209	11.4	19	748.5	7.13	7.74
II	0.1964	11.2	17	744.0	7.48	

Die Resultate stimmen mit einer zweifach-chinoiden Formel überein und bestätigen die Ansicht, daß dieses Produkt identisch mit Emeraldin ist.

Nachtrag.

Die vorstehende Abhandlung war bereits der Redaktion zugesandt, als die letzte Mitteilung von Willstätter und Cramer[1]) erschien. In Bezug darauf haben wir dem oben Beschriebenen nicht viel zuzusetzen. Wir ersehen aus dieser letzten Mitteilung, daß die von Willstätter und Cramer mit Titanchlorür erhaltenen analytischen Resultate vollständig mit denjenigen von Green und Woodhead übereinstimmen, aber daß, um diese von ihnen erhaltenen Resultate mit ihren theoretischen Ansichten und früheren Bestimmungen mit Phenylhydrazin in Einklang zu bringen, die obengenannten Autoren sich genötigt sehen, die an und für sich sehr unwahrscheinliche Annahme zu machen, daß das von Green und Woodhead Leukemeraldin genannte Reduktionsprodukt in Wirklichkeit nicht das Leukoprodukt, sondern die monochinoide Oxydationsstufe ist. Auf diese Weise wollen sie alle diese Verbindungen um eine Oxydationsstufe erhöhen. Die große Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme tritt klar hervor, wenn man berücksichtigt, daß dieses Reduktionsprodukt bei Gegenwart eines großen Überschusses des sehr starken Reduktionsmittels Titanchlorür unverändert bleibt bezw. keine weitere Reduktion erfährt. Weiterhin ist dieses Reduktionsprodnkt fast farblos, d. h. seine schwache Farbe ist nicht dunkler als die Farbe vieler anderen Leukofarbstoffe, welche durch die Reduktion oftmals sehr schwer ganz farblos zu erhalten sind. Die schwach bräunliche Farbe des mit Titanchlorür erhaltenen Produktes oder der schwach graue Ton der unter 90° mit Phenylhydrazin reduzierten Verbindung hat keine wirkliche Tiefe und rührt wahrscheinlich von kleinen Mengen Verunreinigungen her, z. B. von unvergrünlichem Schwarz. Wenn das nach der Phenylhydrazin-Methode erhaltene Reduktionsprodukt mit Äther ausgewaschen und auf einem Tonteller verrieben wird, erscheint das Pulver beinahe farblos, und es wird nicht wesentlich heller, wenn die Reduktion bei 100—150° vorgenommen wird. Willstätter und Cramer versuchen, ihre Annahme, daß dieses mittels Titanchlorür erhaltene Leukoprodukt eine monochinoide Verbindung ist, dadurch zu bestätigen, daß sie die Stickstoffzahl der fast farblosen Verbindung durch Erwärmen bei 150° bestimmen. Die dadurch erhaltenen Resultate sind jedoch vollständig ungültig, wenn man unsere in der obigen Abhandlung erwähnten Beobachtungen über die katalytische Selbstzersetzung des Phenylhydrazins bei dieser Temperaturgrenze in Betracht zieht.

[1]) B. 44, 2162 [1911].

Wir können die Angaben von Green und Woodhead auch in weiteren Punkten bestätigen. Willstätter und Cramer sind z. B. ganz im Irrtum, wenn sie behaupten, daß Emeraldin und Nigranilin sich nicht in 80-prozentiger Essigsäure lösen, sondern nur Suspensionen geben. Vorausgesetzt, daß diese Basen rein sind, d. h. daß sie vollständig durch Ammoniak entsäuert, sorgfältig ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet sind, lösen sie sich vollständig und klar in 80-prozentiger Essigsäure mit smaragdgrüner resp. rein blauer Farbe.

Die Gegenwart kleiner Quantitäten Salze oder Säuren verhindert volle Löslichkeit oder verursacht die Bildung sehr feiner, kolloidaler Niederschläge. Die Angabe von Willstätter und Cramer, daß ihre »Anilin-Schwarze« sich in diesen Lösungsmitteln nur teilweise lösen und »Suspensionen« geben, ist wieder eine Bestätigung dafür, daß diese Autoren unreine Präparate in Händen gehabt haben.

Der unlösliche Teil derselben entsteht auch nicht, wie behauptet, durch Zersetzung während des Extrahierens, weil diese Operation ganz in der Kälte vorgenommen werden kann. Auch kann man unverändertes Emeraldin aus einer frisch bereiteten essigsauren Lösung leicht wieder gewinnen, wenn in der Kälte zu dieser Lösung etwas verdünnte Salzsäure gegeben, der Niederschlag gut ausgewaschen und von neuem mit Ammoniak in die Emeraldinbase verwandelt wird.

Willstätter und Cramer sind auch völlig im Irrtum, wenn sie behaupten, daß Nigranilin und Pernigranilin nicht von verdünnten Säuren angegriffen werden. Wie nach ihrer indaminartigen Struktur wohl vorauszusehen war, sind alle diese Oxydationsstufen (Emeraldin, Nigranilin, Pernigranilin) mehr oder weniger unbeständig, und diese Unbeständigkeit wächst mit der Zahl der anwesenden chinoiden Gruppen. Die Neigung dieser Körper, sich zu verändern, ist klar ersichtlich aus dem oben beschriebenen Versuch, wodurch bewiesen wird, daß das sogenannte »Bichromat-Schwarz« von Willstätter und Dorogi, wenn ohne die nachträgliche Behandlung mit Schwefelsäure dargestellt, fast reines Emeraldin und vollständig löslich in 80-prozentiger Essigsäure ist. Nach dieser Säure-Behandlung ist es zum großen Teil unlöslich geworden und zeigt teilweise andere Eigenschaften.

Auch die irrtümliche Angabe der Literatur, welche auch von Willstätter und Cramer unterstützt wird, daß die Salze von Nigranilin dunkelgrün sind, beruht darauf, daß man diese Unbeständigkeit nicht erkannt und deshalb auch nicht berücksichtigt hat. Es ist leicht festzustellen, daß die Farbe der Nigranilinsalze in Wirklichkeit blau ist, wenn man die Base in 80-prozentiger Essigsäure kalt löst. Die so erhaltene blaue Lösung des Nigranilinacetats gibt auf Zusatz von verdünnter

Schwefelsäure einen dunkelblauen Niederschlag des Sulfats. Diese Farbe schlägt aber beim Erwärmen schnell in Grün um, wegen Verwandlung des Nigranilinsalzes in das grüne Emeraldinsalz. Man kann die gleichzeitige Entstehung von Chinon bei dieser Umwandlung leicht feststellen, wenn man die Nigranilinbase entweder in Substanz oder auf baumwollener Faser mit verdünnter Schwefelsäure ein oder zwei Minuten lang kocht.

Leeds [England], The University.

---

333. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz: Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August 1911.)

Prandtl und Bleyer haben vor längerer Zeit[1]) beobachtet, daß Vanadinpentoxyd durch Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall von ungefähr 95% V reduziert wird, wenn man die Reduktion bei Gegenwart von Calciumfluorid vor sich gehen läßt, während man bei Abwesenheit von Calciumfluorid meist einen Regulus mit nur etwa 80% V oder nur vanadinreiche Schlacken erhält.

Es liegt nahe, die günstige Wirkung des Calciumfluorids teils in der intermediären Bildung eines leichter reduzierbaren Vanadinfluorids zu suchen, teils auch darin, daß bei Gegenwart von CaF_2 die Schlacke leichter schmelzbar wird. Wir haben nunmehr das Verhalten von Calciumfluorid zu Vanadinpentoxyd bei Rotglut näher untersucht. Wir verwendeten dabei reines, geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 und das Kahlbaumsche gefällte CaF_2, nachdem wir es noch im Rössler-Ofen bis zum Sintern geglüht und dann wieder gepulvert hatten.

Wenn man Gemenge von V_2O_5 und CaF_2 im offenen Platintiegel längere Zeit auf Rotglut erhitzt, so verflüchtigt sich je nach dem Verhältnis $CaF_2 : V_2O_5$ in der Mischung ein größerer oder geringerer Teil des Vanadins. Der Verlust an V_2O_5 steigt von 12 bis 15% des ursprünglich vorhandenen V_2O_5 in der Mischung $1\,CaF_2 + 1\,V_2O_5$, auf etwa 30% in dem Gemisch $1\,V_2O_5 + 5\,CaF_2$. Genau ließen sich bei unserer einfachen Versuchsanordnung die Verluste nicht bestimmen, weil ein Teil der flüchtigen Vanadinverbindung (offenbar eines Vanadinfluorids oder -oxyfluorids) sich unter Ablagerung von nicht flüchtigem V_2O_5 an den kälteren Stellen des Tiegels zersetzte. Bedeckt man

---

[1]) B. **43**, 2602 [1910].

den Platintiegel mit dem CaF_2-V_2O_5-Gemenge mit einem Platindeckel oder stülpt man einen zweiten Platintiegel darüber und sorgt durch Kühlung mit Luft oder Wasser dafür, daß die Bedeckung nicht ins Glühen kommt, so setzen sich auf der Innenseite des Deckels prächtig glänzende, nadelförmige Krystalle fest, welche in der Hitze dunkelbraunrot, nach dem Erkalten gelb, etwa wie Bleijodid, gefärbt sind. Es ergab sich bei zahlreichen Versuchen, daß diese Krystalle kein Fluor enthalten, sondern aus reinem Vanadinpentoxyd bestehen; sie erleiden beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gewichtsveränderung, schmelzen bei Rotglut, erstarren wie das gewöhnliche V_2O_5 und sind beim Glühen nicht flüchtig. Es bestand aber immerhin die Möglichkeit, daß dieses aus einer dampfförmigen Verbindung gebildete V_2O_5 eine neue Modifikation darstellte, zumal es bedeutend heller gefärbt ist als das aus dem Schmelzfluß krystallisierte. Wir haben deshalb Hrn. Prof. v. Groth das so dargestellte V_2O_5 zur krystallographischen Untersuchung vorgelegt, die auf seine Veranlassung von Hrn. Dr. H. Steinmetz ausgeführt wurde. Zum Vergleiche sollte eine zweite Probe von reinstem, aus dem Schmelzfluß krystallisiertem V_2O_5 dienen, das Prandtl und Bleyer zu ihren Atomgewichtsbestimmungen verwendet hatten. Wir verdanken Hrn. Dr. Steinmetz folgende Angaben:

»Die beiden Präparate von V_2O_5 unterscheiden sich nur durch die Plättchendicke und entsprechen nicht verschiedenen Modifikationen.

Es sind rechtwinklig umgrenzte, längliche Plättchen, von sehr vollkommener Spaltbarkeit (etwa wie Glimmer); eine zweite, etwas weniger vollkommene Spaltbarkeit geht senkrecht zur ersten und parallel der längeren Kante. Parallel der kürzeren Kante geht ein Faserbruch, der aber schlecht zu erkennen ist, da die Kryställchen sich unter Umständen um 180° umbiegen lassen, bevor eine Trennung in zwei Hälften erfolgt.

Nach der Aufstellung von Nordenskiöld[1]) entspricht die Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit a {100}, die der zweiten b {010}, die Flächen des Faserbruches s {106}. Die Kryställchen des feinkrystallinen Präparates zeigen häufig Zwillinge nach g {011}, als Endflächen ebenfalls g oder k {013}.

Berechnet nach N.	Beobachtet
$(106):(\bar{1}06) = 45^\circ 14'$	c 44°
$(011):(0\bar{1}1) = 87^\circ 36'$	85° 20' und c 88°
$(013):(0\bar{1}3) = 35^\circ 26'$	36° 0'.

Die Ebene der optischen Achsen ist a {100}; an den Spaltplättchen ist das Interferenzbild der Normalen zur Achsenebene gut zu beobachten.

---

[1]) Nordenskiöld, Ofvers. K. Vet. Acad. Förh. Stockh. **17**, 300 [1860]; Pogg. Ann. **112**, 160 [1861]; Groth, Chem. Kryst. I, 111 [1906].

Beim Erhitzen färben sich die Krystalle dunkel und nehmen nach dem Erkalten den ursprünglichen Farbenton wieder an. Dabei findet in beiden Richtungen nicht die geringste sprunghafte Veränderung der optischen Eigenschaften statt, so daß auch diese Erscheinung nicht auf einer Umwandlung beruht, sondern auf einer starken Veränderung der Lichtabsorption mit der Temperatur.«

Die Sublimation von Vanadinpentoxyd beim Erhitzen eines Gemenges von V_2O_5 und CaF_2 an der Luft beruht anscheinend auf der intermediären Bildung eines flüchtigen Vanadinfluorids oder -oxyfluorides, das dann durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Luft in Vanadinpentoxyd und Fluorwasserstoff zerlegt wird. Zur Isolierung dieses Fluorids haben wir ein scharf getrocknetes Gemenge von $1 V_2O_5 + 5 CaF_2$ zunächst im Porzellanschiffchen in einem schwerschmelzbaren Glasrohre in einem trocknen Luftstrom erhitzt. Dabei ging wieder Vanadin flüchtig, es bildete sich am Glase ein festhaftendes braunes bis dunkelgrünes Sublimat. Das Glasrohr wurde unter Entwicklung von Siliciumfluorid stark angegriffen. Erhitzt man das Reaktionsgemenge unter gleichen Bedingungen in trocknem, sauerstofffreiem Stickstoff, so wird ebenfalls Vanadin verflüchtigt und das Glasrohr unter Bildung von SiF_4 angegriffen.

Wir haben deshalb das Reaktionsgemenge schließlich in einem Platinschiffchen, das sich in einem Platinrohr befand, unter Durchleiten von trocknem, sauerstofffreiem Stickstoff erhitzt und die aus dem Rohre entweichenden Gase durch paraffinierte Glasröhren und durch paraffinierte Waschflaschen geleitet, die mit Wasser oder Sodalösung beschickt waren. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde das Platinrohr samt Inhalt unter Durchleiten von Stickstoff zuerst gelinde erhitzt, dann wurde die Stelle, an der sich das Platinschiffchen befand, mittels eines großen Teclu-Brenners längere Zeit auf Rotglut gehalten. Öffnet man nach dem Erkalten im Stickstoffstrome das Platinrohr, so beobachtet man am kälteren Ende ein fast farbloses, sehr zerfließliches Sublimat, das stark nach Fluorwasserstoff riecht. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Sublimates entfärbt ebenso wie der Inhalt der Waschflaschen Permanganatlösung, enthält also vierwertiges Vanadin. Aus dem Permanganat-Verbrauch und aus der Bestimmung von Vanadin und Fluor in der Lösung des flüchtigen Stoffes müßte sich seine Formel ermitteln lassen. Die Ergebnisse der Analysen waren jedoch bei verschiedenen Versuchen starken Schwankungen unterworfen und deuteten nicht auf eine einheitliche Verbindung hin; vielleicht entsteht ein Gemenge von VOF_3, VOF_2 und fluorärmeren Oxyfluoriden. Die Bildung von Fluoriden des vierwertigen Vanadins muß mit einer Entwicklung von freiem Fluor verbunden sein, dessen Nachweis neben fünfwertigem Vanadin

allerdings schwer einwandfrei zu führen ist. Indessen deutet auf das Auftreten von freiem Fluor vielleicht die Tatsache hin, daß das Platin an den erhitzten Stellen unter dem Einfluß der Fluoriddämpfe angerauht wird.

Es ist nicht unsere Absicht, die bei der Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd gebildeten Vanadinfluoride eingehender zu untersuchen.

München, im August 1911.

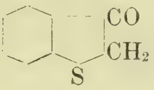
---

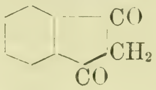
334. E. Noelting und A. Herzbaum: Über die Kondensationsprodukte der Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, Indandion und Indanon.

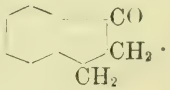
(Eingegangen am 12. August 1911.)

Isatin in alkalischer Lösung, mit anderen Worten isatinsaures Natrium, reagiert mit Indoxyl unter Bildung des Natriumsalzes des sogen. Flavindins, einer Chindolincarbonsäure[1]). Genau wie das Indoxyl verhalten sich der Isatinsäure gegenüber

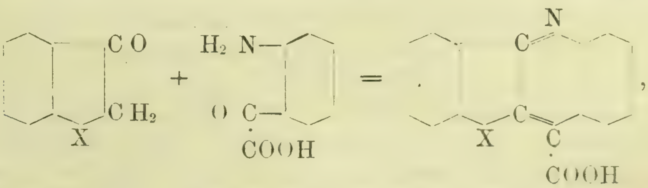
Oxy-thionaphthen, Diketohydrinden (Indandion) und Indanon







Man erhält die Natriumsalze der Thiochindolin-carbonsäure, Chinolylen-phenylen-keton-carbonsäure und Chinolylen-phenylen-methan-carbonsäure nach der allgemeinen Gleichung:



wo $X = NH$, S, CO und CH_2 sein kann.

Durch Abspaltung von Kohlensäure gewinnt man aus diesen Carbonsäuren das Thiochindolin[2]), das Chinolylen-phenylen-keton und

---

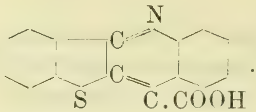
[1]) B. A. S. F. vergl. Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

[2]) Noelting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

das Chinolylen-phenylen-methan[1]). Die beiden ersten wurden von den Genannten aus Oxy-thionaphthen und Indandion mit *o*-Amino-benzaldehyd, das letztere aus dem Keton durch Zinkstaub-Destillation erhalten. Es war zu erwarten, daß dasselbe auch aus Indanon und *o*-Amino-benzaldehyd entstehen würde, und ein diesbezüglicher Versuch hat in der Tat das erwartete Resultat gegeben.

Experimenteller Teil.

Thiochindolin-carbonsäure (Chinolylen-phenylen-sulfid-carbonsäure).



5 g Isatin werden in etwa 20 ccm 10—15-proz. Natronlauge unter vorsichtigem Erwärmen aufgelöst, bis die Flüssigkeit beinahe farblos geworden ist, sodann in eine Lösung von 5 g Oxy-thionaphthen in 40 ccm 20-proz. Natronlauge eingetragen, das Gemisch erhitzt und so lange eingeengt, bis sich ein weißer Niederschlag abscheidet. (Bei dieser Kondensation bildet sich in ganz geringen Mengen ein tiefroter, in Alkohol löslicher Körper, der wahrscheinlich das Thioindirubin ist, aber wegen seiner allzu geringen Mengen nicht näher untersucht wurde.) Das ausgeschiedene Natriumsalz wird abgesaugt und die Mutterlauge weiter eingeengt (wobei ein jeweiliger kleiner Zusatz von Isatin die Ausbeute erhöht) bis zur nochmaligen Ausscheidung. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Filtrat keine merkliche Abscheidung des Natriumsalzes der Thiochindolincarbonsäure mehr liefert. Die vereinigten Niederschläge werden auf der Nutsche mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Salz ist nicht ganz weiß, hat vielmehr einen rötlichen Schimmer, herrührend von geringen Mengen des oben erwähnten Thioindirubins. In reinem Zustande ist es vollständig weiß, an der Luft unbeständig, da schon Kohlensäure die Säure in Freiheit setzt. Zwecks Darstellung der freien Säure wird das Natriumsalz mit 50-proz. Essigsäure angerieben und etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Niederschlag in die gelbe Thiochindolincarbonsäure übergeht. Nach dem Erkalten wird dieselbe abfiltriert und, da sie in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen.

[1]) Noelting und Blum, B. **34**, 2469 [1901].

Im alkoholischen Filtrate befinden sich die Spuren des gebildeten Thioindirubins. Der getrocknete Niederschlag wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert, aus dem er in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln ausfällt. Die Nitrobenzol-Mutterlaugen enthalten geringe Mengen von Thioindigorot, das sich immer bei der Kondensation bildet. Durch Auswaschen der Krystalle mit warmem Alkohol wird einerseits das überschüssige Nitrobenzol, andererseits das durch teilweise Zersetzung der Thiochindolincarbonsäure gebildete Thiochindolin entfernt.

Die Thiochindolincarbonsäure ist rein gelb, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig, Nitrobenzol und Acetin nur schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 335° und ist nicht scharf, da gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure eintritt. (Salze der Thiochindolincarbonsäure siehe weiter unten.)

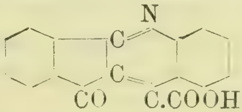
Thiochindolincarbonsäure färbt Wolle und Seide aus saurem Bade schwach gelb an. Ebenso zieht sie schwach auf manche Beizen des Scheurer-Streifens.

Durch Erhitzen der Thiochindolincarbonsäure über ihren Schmelzpunkt sublimiert Thiochindolin, das den Schmelzpunkt von 172° zeigt. (Das Produkt von Noelting und Steuer zeigt denselben Schmelzpunkt — nicht, wie irrtümlicherweise angegeben, 169°).

0.1249 g Sbst.: 0.3171 g CO_2, 0.0403 g H_2O. — 0.1383 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 717 mm). — 0.2714 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 735 mm). — 0.2107 g Sbst.: 9.1 ccm N (18.5°, 754 mm).

$C_{16}H_9O_2NS$. Ber. C 68.80, H 3.20, N 5.02.
Gef. » 69.23, » 3.58, » 5.16, 5.14, 5.02.

Chinolylen-phenylen-keton-carbonsäure,



2 g Indandion und 3 g Isatin wurden in einer Lösung von 2 g Natronlauge in 30 ccm Wasser, genau wie bei der Darstellung der Thiochindolincarbonsäure eingeengt, bis sich das Natriumsalz ausschied. Ein jeweiliger kleiner Zusatz von Isatin erhöht auch hier die Ausbeute, die jedoch geringer ist als im vorherigen Falle, da sich die alkalischen Filtrate leicht verschmieren und beim Versetzen mit Säure keine Ausfällung mehr geben.

Das Natriumsalz ist weiß, ebenso unbeständig wie das thiochindolinsaure Natrium und geht beim gelinden Anwärmen mit verdünnter Essigsäure in die freie Säure über, die farblos ist. Dieselbe

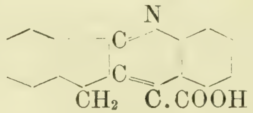
ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich und krystallisiert aus Xylol in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Auf Wolle und Seide in saurem Bade und auf Scheurer-Streifen zieht sie kaum in hellgelben Tönen. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 340°.

0.1286 g Sbst.: 0.3483 g CO_2, 0.0423 g H_2O. — 0.182 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{17}H_9O_3N$. Ber. C 74.18, H 3.27, N 5.09.
Gef. » 73.86, » 3.58, » 5.51.

Durch Erhitzen der Carbochindolincarbonsäure im Metallbade auf 350° entweicht aus der Schmelze Kohlensäure. Durch Umkrystallisieren des Schmelzrückstandes aus Alkohol erhält man einen weißen, krystallisierten Körper vom Schmp. 175.5°, der mit dem von Noelting und Blum (l. c.) dargestellten Chinolylen-phenylen-keton identisch ist.

Chinolylen-phenylen-methan-carbonsäure,



Ganz analog erhält man durch Erhitzen von 2 g Indanon und 3½ g Isatin in einer Lösung von 3 g Natronlauge in 35 g Wasser das Natriumsalz der Methylenochindolincarbonsäure (Ausbeute 85%). Auch hier ist ein Überschuß von Isatin notwendig, denn beim Erhitzen mit diesem ziemlich konzentrierten Alkali wird ein Teil des Isatins zersetzt unter Bildung von Anilin. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen, stark abgepreßt und dann mit Essigsäure versetzt, wobei beobachtet wurde, daß diese Säure viel mehr in verdünnter Essigsäure löslich ist, als die vorher beschriebenen Analogen.

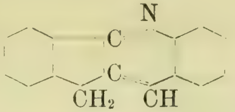
Die Chinolylenphenylenmethancarbonsäure ist schwer löslich in Toluol, Xylol und Eisessig, leichter in Anisol und Nitrobenzol. Zwecks Reinigung wurde sie aus Anisol umkrystallisiert. Sie ist ganz schwach gelb gefärbt und schmilzt unter Zersetzung über 330°.

0.1731 g Sbst.: 0.4952 g CO_2, 0.0671 g H_2O.

$C_{17}H_{11}O_2N$. Ber. C 78.16, H 4.21.
Gef. » 78.02, » 4.31.

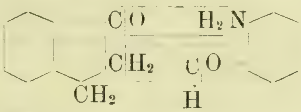
Diese Säure hat beinahe gar keine Affinität mehr zur animalischen Faser, ebenso wenig zu Metallbeizen.

Durch Schmelzen liefert sie das weiße, von Noelting und Blum durch Destillation des Chinolylenphenylenketons und Zinkstaub erhaltene Chinolylen-phenylen-methan,

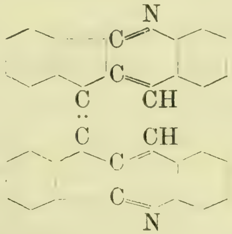


Dasselbe Chinolylenphenylenmethan bereiteten wir auch auf synthetischem Wege aus Indanon und *o*-Amino-benzaldehyd. Äquimolekulare Mengen wurden in wäßrig-salzsaurer Lösung während $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, hierauf erkalten gelassen, wobei, wenn genügend Salzsäure zugegen war, das Chlorhydrat in schönen weißen Nadeln ausfällt. Durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge scheidet sich die schwach gelb gefärbte Base aus, die, in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser gefällt, in farblosen Nädelchen vom Schmp. 166—167° erhalten wird.

Der Reaktionsmechanismus ist folgender:

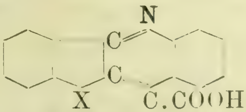


Bekanntlich liefert dieser Körper bei der Destillation mit Bleioxyd (Noelting und Blum, l. c.) einen roten stickstoffhaltigen, basischen Körper:



Letzterer bildet sich unter denselben Bedingungen auch direkt durch Destillation der Carbonsäure mit Bleioxyd und soll, da er jetzt leichter zugänglich ist, eingehend untersucht werden.

Die Natriumsalze der beschriebenen Säuren vom Typus



geben mit Metallsalzen Niederschläge, deren Farbe in folgender Tabelle zusammengestellt ist.

X =

	NH	S	CO	CH_2
Al-Acetat	gelb	gelb, grünlicher als bei NH	weiß	weiß
Cr-Acetat	gelbstichig grün	kein Niederschlag, violette Lösung	violette Lösung	violette Lösung
Pb-Acetat	gelborange	grünstichig hellgelb	weiß	weiß
$AgNO_3$	bräunlich rot	gelb, Stich ins braune	rotbräunlich	weiß
$HgCl_2$	rotorange	gelb, wenig grünstichiger als Pb-Salz	weiß	weiß
$CoCl_2$	orange	rot	kein Niederschlag	schwach rot
$NiCl_2$	gelbstichig grün	grünlich	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag	schwacher, grünstichig gelber Niederschlag

Die Farbe, sowohl bei den freien Säuren wie bei den Salzen, vermindert sich von NH bis zu CH_2 herab, ebenso die Affinität zu den Gespinstfasern und Beizen.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

335. A. Blumann und O. Zeitschel: Über den Abbau des Nerols und seine Konstitution.

(Eingegangen am 12. August 1911.)

In einer früheren Mitteilung[1]) ist von dem einen von uns die Ansicht vertreten worden, daß sich das Nerol vom Geraniol durch verschiedene räumliche Lagerung im Sinne geometrischer Isomerie bezüglich derjenigen Doppelbildung unterscheidet, welche der primären Hydroxylgruppe zunächst befindlich ist. Diese Ansicht fand ihre Stütze in der Möglichkeit:

1. beide Alkohole gleichzeitig durch Inversion des Linalools mit Hülfe saurer Agenzien zu gewinnen, und

2. beide Alkohole durch Oxydation in Citral überzuführen, und umgekehrt aus Citral durch Reduktion beide Alkohole zu regenerieren.

Aus dem sonstigen Verhalten der beiden Alkohole, insbesondere aus der geringeren bezw. erhöhten Neigung zur Ringbildung (Über-

[1]) O. Zeitschel, B. 39, 1780 [1906].

gang in Terpinhydrat) wurde weiterhin gefolgert, daß das stabilere Geraniol als der dem Citral a (= Geranial), das labilere Nerol als der dem Citral b (= Neral) zugehörige Alkohol aufzufassen ist.

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Anschauung durfte vom Abbau des reinen Nerols nach der Methode von Tiemann-Semmler [1]) erwartet werden. Denn lag wirklich Raum-Isomerie vor und nicht Struktur-Isomerie — die von anderer Seite in Betracht gezogen wurde [2]) —, so mußten unter gleichen Bedingungen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = CH.CH_2.CH_2.\overset{CH_3}{\dot{C}} = CH.CH_2.OH =$$

Geraniol oder Nerol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + HO.CO.CH_2.CH_2.\overset{CH_3}{\dot{C}O} + HO.CO.CO.OH$$

Aceton + Lävulinsäure + Oxalsäure

die gleichen Abbauprodukte in annähernd gleichem Mengenverhältnis erhalten werden.

Der Versuch hat im erwarteten Sinne entschieden, und wir denken, daß damit alle Zweifel über die Konstitution des Nerols beseitigt sind.

Das für unsere Zwecke notwendige reine Nerol verschafften wir uns aus dem ätherischen Öl von Helichrysum angustifolium [3]). Der daraus durch seine Phtalestersäure in bekannter Weise isolierte und durch Verseifung regenerierte Alkohol zeigte die für reines Nerol [4]) gefundenen Eigenschaften:

Siedepunkt: 225°—226°, $d_{15} = 0.8815$, $\alpha_{100} = \pm 0°$.

Das acetylierte Produkt ergab die Verseifungszahl 286. Da es uns vor allen Dingen darauf ankommen mußte, ein Nerol, das absolut

---

[1]) B. **28**, 2130 [1895].

[2]) v. Soden und Treff, B. **39**, 914 [1906] und Semmler, Ätherische Öle, 1. Band, S. 501, Leipzig 1906. Einer brieflichen Aufforderung des Hrn. Prof. Dr. Semmler Folge leistend, nehme ich — wenn auch verspätet — hier gern Gelegenheit, einen Irrtum meinerseits zu berichtigen. Auf Grund seines damals soeben erschienenen Handbuches, insbesondere Rubrik: Konstitution des Nerols, Bd. I, S. 500 und 501 hatte ich in meiner soeben zitierten Arbeit seine Ansicht dahingehend zu positiv gedeutet, daß er als Unterscheidungsmerkmal in der Konstitutionsformel des Nerols gegenüber der des Geraniols Verschiebung der Doppelbindung annähme. Hr. Prof. Dr. Semmler beruft sich demgegenüber auf den Wortlaut des betr. Passus, worin er Verschiebung der Doppelbindung nur in Betracht zieht. Zeitschel.

[3]) D. R. P. 209382, cf. C. **1909**, I, 1785.

[4]) v. Soden und Treff, B. **39**, 910 [1906].

frei von Geraniol war, für den in Frage kommenden Versuch zur Verwendung zu haben, wurde noch scharf auf Geraniol geprüft. Zu diesem Zwecke wurden noch die beiden charakteristischen Derivate: das Tetrabromid mit Schmp. 118°—119° und das Diphenylurethan mit Schmp. 52°—53° in bekannter Weise hergestellt[1]). Beide Derivate zeigten schon beim einmaligen Umkrystallisieren den richtigen scharfen Schmelzpunkt, was bei Anwesenheit auch nur geringer Mengen der entsprechenden Geraniolderivate — wie Mischversuche lehrten — durchaus nicht der Fall ist. Selbst aus den Krystallisationsmutterlaugen ließen sich die reinen Derivate ohne Schwierigkeit herausarbeiten. Wir dürfen nach alledem mit Fug und Recht behaupten, daß wir in unserem Präparat tatsächlich ein chemisch reines Nerol unter den Händen hatten.

Bei der Oxydation haben wir uns ziemlich genau an die Vorschrift von Tiemann und Semmler gehalten:

Zu 25 g Nerol, das mit 500 ccm Eiswasser verrührt war, wurde eine Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 3.5 l Wasser unter Rühren innerhalb dreier Stunden zugetropft, wobei die Temperatur durch Einwerfen von Eisstückchen konstant auf 0° gehalten wurde. Die so erhaltene Oxydationsflüssigkeit wurde durch Dampfdestillation von unangegriffenem Nerol (4.1 g) befreit, der Braunstein abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser, auf etwa 2 l eingeengt, wurden dann zur Nachoxydation mit einer Auflösung von 75 g Chromsäure und 125 g Schwefelsäure in 1½ l Wasser langsam unter Umschütteln versetzt, worauf das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen blieb. Am folgenden Tage wurde die Oxydation durch dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, die überschüssige Chromsäure durch Natriumbisulfit zerstört und das Aceton aus der dunkelgrünen Lösung durch Dampfdestillation abgetrieben. Die Charakterisierung des letzteren erfolgte durch das *p*-Bromphenylhydrazon vom Schmp. 94—95° in glatter Weise.

Aus der Chromsulfatlösung des Kolbenrückstandes wurde das Chrom durch Soda als Chromhydroxyd niedergeschlagen, abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, auf etwa 1 l eingedampft und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin im Überschuß versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein Phenylhydrazon (18.5 g) vom Schmp. 108° ab, das beim Zu-

---

[1]) Bezüglich der Krystallisationsfähigkeit der Tetrabromide und Diphenylurethane ist zu erwähnen, daß immer die eine Modifikation der betreffenden Derivate leicht fest zu erhalten ist, während die andere nur schwierig zum Krystallisieren gebracht werden kann. Während z. B. das Tetrabromid des Nerols sehr bald erstarrt, bleibt das Tetrabromid des Geraniols hartnäckig ölig; bei den Diphenylurethanen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Wir konnten nun die auffällige Tatsache feststellen, das ein Impfen der öligen Modifikation mit der entsprechenden festen leicht zum erwünschten Ziele führt.

sammenschmelzen mit dem auf analoge Weise aus Geraniol erhaltenen Lävulinsäure-hydrazon keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Bei einem zweiten Oxydationsversuch mit Nerol wurde zur weiteren Charakterisierung der Lävulinsäure deren Oxim (γ-Isonitroso-valeriansäure) so dargestellt, daß zu der von den Chromverbindungen befreiten und eingeengten Oxydationsflüssigkeit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge gegeben wurden und die Oximsäure nach mehrstündigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt wurde. Das so erhaltene Oximidoderivat schmolz bei 95° und gab mit der aus Geraniol in analoger Weise gewonnenen Verbindung keine Schmelzpunktserniedrigung.

In demselben Versuche wurde auch eine kleine Menge Lävulinsäure durch Ausfällen einer entsprechenden Menge der Oxydationslaugen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern zunächst in öliger Form abgeschieden. Durch Impfen mit Kahlbaumscher Säure konnte sie zum Erstarren gebracht werden, doch war es uns infolge der zur Zeit herrschenden hohen Sommertemperatur nicht möglich, einen ganz scharfen Schmelzpunkt festzulegen; die Säure schmolz unscharf zwischen 28° und 32°.

Vergleichsweise wurde ein Parallelversuch mit einem Geraniol angestellt, das durch zweimalige Umsetzung mit Chlorcalcium gereinigt worden war und folgende Eigenschaften zeigte:

Siedepunkt: 230°, $d_{15} = 0.8824$, $\alpha_{100} = \pm 0°$.

Tetrabromid, Schmp. 70°—71°; Diphenylurethan, Schmp. 82°.

Im Folgenden stellen wir die Resultate, die unter gleichen Bedingungen bei der Oxydation von je 25 g Geraniol und Nerol erhalten wurden, der Übersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammen:

	Geraniol	Nerol
Aceton, bestimmt als:		
p-Bromphenylhydrazon . . .	Schmp. 94—95°	Schmp. 94—95°
Lävulinsäure, bestimmt als:		
Phenylhydrazon	18 g = 54 % d. Th. Schmp. 108°	18.5 g = 55.5 % d. Th. Schmp. 108°
γ-Isonitrosovaleriansäure . .	» 95°	» 95°
Lävulinsäure als solche	Schmp. 32—33°	Schmp 28—32°
Alkohol wiedergewonnen	4.2 g	4.1 g

Wir bitten, uns das hier in Frage kommende Gebiet, insbesondere das Studium der Überführung der beiden Raum-Isomeren ineinander, noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Hamburg-Billwärder, Juli 1911. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

336. W. Borsche: Über δ-Phenyl-valeryl-ketone und δ-Phenyl-valeriansäure.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die von Paal aufgefundene Methode der Reduktion mit $H_2 + Pd$ gestattet bekanntlich in vielen Fällen[1]), Lückenbindungen zwischen Kohlenstoffatomen durch Wasserstoff auszufüllen, ohne daß zugleich im Molekül etwa vorhandene >C:O-Gruppen merklich in Mitleidenschaft gezogen werden. Ich habe mich daher dieses Verfahrens bedient, um die mehrfach ungesättigten Kondensationsprodukte aus Zimtaldehyd und Ketonen, von denen ich mir für meine Untersuchungen über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen[2]) eine größere Anzahl hergestellt hatte, in die gesättigten Stammkörper überzuführen. So bin ich zu einer Reihe von Substanzen gelangt, die alle das Radikal der δ-Phenyl-valeriansäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO$ — enthalten und zusammenfassend als δ-Phenyl-valerylketone bezeichnet werden können.

Das einfachste Glied der Reihe,

Methyl-δ-phenylbutyl-keton,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$,

entsteht nahezu quantitativ, wenn man nach den Angaben von Diehl und Einhorn[3]) bereitetes rohes Cinnamal-aceton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, in möglichst wenig kaltem Methylalkohol löst, eine Kleinigkeit in Wasser aufgeschwemmtes Palladiumkolloid hinzufügt und mit Wasserstoff schüttelt, so lange noch etwas davon absorbiert wird. Dann destilliert man den Methylalkohol ab und fraktioniert. Das gesättigte Keton kocht unter gewöhnlichem Druck zwischen 265° und 270° [Sdp.$_{754}$: 268—269°]; es ist ein wasserhelles Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen und charakteristisch süßlichem Geruch.

0.2808 g Sbst.: 0.8404 g CO_2, 0.2268 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.76, H 9.15.
Gef. » 81.63, » 9.03.

Sein Oxim wird zweckmäßig direkt aus der mit Wasserstoff gesättigten, methylalkoholischen Lösung des Cinnamalacetons dargestellt, indem man sie einige Stunden mit überschüssigem Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmt. Dann verdünnt man mit Wasser, verjagt den Methylalkohol durch Einengen und nimmt das ölig ausfallende Reaktionsprodukt mit Äther auf.

[1]) cf. Wallach, A. **381**, 54 [1911]. [2]) A. **375**, 145 [1910].
[3]) B. 18, 2325 [1885].

Es siedet unter 12 mm Druck bei 179—180° und verdichtet sich in der Vorlage zu einem farblosen, ziemlich zähflüssigen Liquidum, das auch durch längeres Verweilen in einem Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

0.2545 g Sbst.: 16.8 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. N 7.34. Gef. N 7.34.

Bei der Beckmannschen Umlagerung scheint das Oxim je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte zu liefern, deren genauere Untersuchung noch aussteht. Der Theorie nach könnte sie entweder zu Acetyl-δ-phenylbutylamin oder zu δ-Phenylvaleriansäure-methylamid führen:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.CH_3 \qquad C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_3.$$

Ersteres würde einen bequemen Zugang zu dem kürzlich[1]) von J. v. Braun auf mühevollerem Wege gewonnenen δ-Phenylbutylamin eröffnen, letzteres ein willkommenes Rohmaterial für die Bereitung der bisher in größeren Mengen nur schwierig zu beschaffenden δ-Phenylvaleriansäure und ihres Nitrils bilden.

Einstweilen habe ich es jedoch vorgezogen, diese Säure aus dem nicht oximierten Keton durch Elimination der Methylgruppe darzustellen, die sich leicht und mit präparativ befriedigendem Ergebnis auf folgende Weise erreichen läßt:

72 g Brom werden in 900 ccm eiskalter, fünfprozentiger Natronlauge gelöst und mit 26.4 g Methyl-δ-phenylbutyl-keton geschüttelt, bis sich reichlich Bromoform abgeschieden hat und eine Probe der Flüssigkeit sich beim Ansäuern garnicht mehr oder nur noch schwach gelblich färbt. Dann wird vom Bromoform dekantiert, stark eingeengt und nach Zugabe von etwas Bisulfitlösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sie fällt ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit großenteils erstarrt. Das Feste wird von dem flüssig gebliebenen Anteil durch scharfes Absaugen befreit. Es bildet weiße Krystallblättchen und stellt die rohe δ-Phenyl-valeriansäure dar, die auf Ton getrocknet und durch einmaliges Umkrystallisieren rein erhalten wird. Besonders geeignet dazu erwies sich Ligroin; sie scheidet sich daraus in wasserhellen, dicken Platten von rhombischem Umriß ab, deren Kanten leicht eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen, und schmilzt bei 61°. Die Ausbeute daran beträgt etwa

---

[1]) B. 43, 2844 [1910].

35 % des angewandten Ketons; eine weitere Menge läßt sich als δ-Phenylvaleriansäure-methylester (farbloses Öl, $Sdp._{35}$: 173°) aus den nicht erstarrenden Oxydationsprodukten des Methyl-δ-phenyl-butyl-ketons abscheiden.

0.2742 g Sbst.: 0.7460 g CO_2, 0.1950 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef » 74.20, » 7.95.

Über einige andere δ-Phenylvalerylketone und ihre Abwandlungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

337. A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin: Die Kondensation von *p*- und *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Nach eingehenden Untersuchungen des einen von uns und seiner Schüler[1]) kondensiert sich die Mandelsäure bei Gegenwart von 73-proz. Schwefelsäure leicht mit Phenolen. Mit dem Phenol selbst entsteht dabei sowohl *p*-Oxydiphenyl-essigsäure wie auch das Lacton der isomeren *o*-Oxysäure. Statt der Mandelsäure kann hierbei nach Bistrzycki und Simonis[2]) auch ihr Nitril verwendet werden[3]). Das bedeutet im Falle der Mandelsäure keinen Vorteil, da zurzeit Säure und Nitril im Preise etwa gleich hoch stehen, die käufliche Säure aber meist reiner als das Nitril ist und dementsprechend auch reinere Produkte ergibt. Dagegen sind mehrere Substitutionsprodukte des Mandelsäurenitrils (Cyanhydrine von substituierten Benzaldehyden) weit leichter zugänglich als die Säuren selbst, so daß es sich in diesen Fällen empfiehlt, zur Kondensation mit Phenolen die Nitrile statt der Säuren zu verwenden.

Die Reaktion zwischen Mandelsäure, sowie *p*-Isopropyl-mandelsäure (Thommesen l. c.) und Phenolen ist bereits ziemlich eingehend untersucht worden, während das Nitril bisher nur mit Phenol,

---

[1]) Bistrzycki und Flatau, B. 28, 989 [1895]; 30, 124 [1897]; Cramer, B. 31, 2813 [1898]; Simonis, B. 31, 2821 [1898]; von Tymieniecki, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898]; Thommesen, Dissertation, Freiburg (Schweiz) [1898].

[2]) B. 31, 2812 [1898].

[3]) Das Nitril lieferte allerdings eine weit geringere Ausbeute an *p*-Oxysäure als die Mandelsäure selbst; vergl. den Schluß dieser Abhandlung.

p-Kresol und *β*-Naphthol[1]) gepaart worden ist. Über die Kondensation von Substitutionsprodukten des Nitrils war bis ganz vor kurzem nichts bekannt. In dem jüngst erschienenen Heft 11 (S. 1862) dieser Berichte gibt jedoch Stoermer beiläufig an, daß er gemeinsam mit Hildebrandt das *p*-Methoxy-mandelsäurenitril (Anisaldehydcyanhydrin) mit Phenol und *p*-Kresol vereinigt habe, um die Reaktionsprodukte weiter zu verarbeiten. Da wir uns in den letzten Jahren eingehender mit der Kondensation von *p*- und *o*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenolen und Phenoläthern beschäftigt haben, sehen wir uns nun veranlaßt, unsere Resultate kurz mitzuteilen[2]).

I. Abkömmlinge des p-Methoxy-mandelsäurenitrils.

Darstellung des Anisaldehyd-cyanhydrins.

Zur Darstellung von Anisaldehydcyanhydrin ist eine ganze Anzahl von Vorschriften bekannt. Nach unseren Erfahrungen läßt es sich am bequemsten erhalten, wenn man das Verfahren von Pape[3]) für die Darstellung von Benzaldehydcyanhydrin hier folgendermaßen verwendet:

40 g frisch destillierter Anisaldehyd werden mit 115 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung einige Minuten lang in einem Filtrierstutzen kräftig durcheinandergerührt, wobei sich die krystallinische Doppelverbindung bald ausscheidet. Man läßt die Mischung unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde stehen, filtriert die Doppelverbindung ab, wäscht sie mit einer geringen Menge kalten Wassers und verrührt sie hierauf mit 20—30 ccm Wasser. Zu dieser durch Einstellen in Eiswasser abgekühlten Mischung fügt man nun eine sehr konzentrierte Lösung von 27 g Kaliumcyanid unter Umrühren. Die Masse erweicht hierbei anfänglich, wird aber bald wieder fest. Man läßt sie 1½—2 Stunden im Eiswasser stehen, indem man die größeren Krystallklumpen möglichst zerdrückt. Die so erhaltene dicke Suspension verrührt man 3—4-mal innig mit Äther, dessen einzelne Anteile vereinigt, über Calciumchlorid getrocknet und unter stark vermindertem Druck vorsichtig zur Verdunstung gebracht werden. Das hinterbleibende Cyanhydrin wird auf porösem Porzellan getrocknet und in der Art umkrystallisiert, daß es in nicht zu viel

---

[1]) Bistrzycki und Simonis, l. c.; Stoermer und Kippe, B. **36**, 4001 [1903].

[2]) Ausführliche Angaben enthalten die Dissertationen von René Perrin (Fribourg, Suisse, 1911) und Julius Paulus (Freiburg, Schweiz, 1909); die erstere handelt von den Kondensationen des *p*-, die letztere von denen des *o*-Methoxy-mandelsäurenitrils.

[3]) Ch. Z. **20**, 90 [1896]. Vergl. auch Chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack, D. R.-P. 85230, B. **29**, Ref. 252 [1896], sowie A. Kohler, Dissertation, Bern, S. 25 [1909].

Äther gelöst und mit dessen 4—5-fachen Volumen Petroläther versetzt wird. Es scheiden sich dann allmählich lange, farblose Prismen aus (etwa 29.5 g = 61% der theoretischen Ausbeute), die bei 57—58° schmelzen.

Nach Knorr[1]), sowie Mc Combie und Parry[2]) liegt der Schmelzpunkt des Cyanhydrins bei 66—67°. In mehr als 20 Darstellungen (auch einigen nach der Vorschrift von Knorr) haben wir ihn indessen stets um 9° tiefer gefunden, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren. Analysen unseres Produkts erwiesen es als rein, so daß wir geneigt sind zu glauben, daß das *racem.* Anisaldehydcyanhydrin in zwei Formen auftreten kann, welche die Schmp. 57—58°, bezw. 66—67° besitzen.

4-Oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_4.OH$ (4).

8 g *p*-Methoxymandelsäurenitril (1 Mol.), 11.2 g Phenol ($2^1/_3$ Mol.) und 30 ccm 73-proz. Schwefelsäure werden in einem Kölbchen unter häufigem Schütteln in einem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Masse flüssig wird und sich in zwei Schichten trennt. Wird die obere, rosa gefärbte Schicht fest, so wird das Kölbchen aus dem Wasser herausgenommen und noch ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade weiter erhitzt, wobei das feste Produkt nahezu farblos wird. Das Reaktionsgemisch wird nun abgekühlt und mit 300—400 ccm Wasser durchgeschüttelt. So erhält man ein fast weißes Produkt, das mit Wasser verrieben und gehörig ausgewaschen wird. Zur Entfernung etwaiger saurer Beimengungen wird es einige Stunden mit kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung digeriert, wobei nur minimale Mengen solcher Beimengungen aufgenommen werden, sodann abfiltriert, auf dem Filter wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgewaschen und endlich aus 75-proz. Essigsäure umkrystallisiert. So erhält man lange, flache, farblose Prismen vom Schmp. 173—174°, der durch Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Alkohol auf 175—176° erhöht werden kann. Auch aus einer Mischung von Toluol und Eisessig krystallisiert die Verbindung gut in langen, prismatischen Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol, Äther oder Wasser. Die Rohausbeute beträgt etwa 90% der theoretisch möglichen.

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 75.23, » 5.62, » 5.87.

Daß das vorliegende Produkt ein Nitril ist, folgt aus seiner Analyse, sowie aus seiner Verseifbarkeit zu einer Carbonsäure (siehe

[1]) B. **37**, 3173 [1904]. [2]) Soc. **95**, 586 [1909].

unten). Da letztere kein Lacton zu bilden vermag, ist anzunehmen, daß der Cyanhydrinrest in die *para*-, nicht in die *ortho*-Stellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist. Das *p*-Methoxymandelsäurenitril hatte sich also mit Phenol unter den gewählten milden Bedingungen unter einfachem Austritt von Wasser ohne Verseifung der Cyangruppe kondensiert, während das Benzaldehydcyanhydrin mit Phenol — allerdings bei 140—145° — vorwigend *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton und mit *p*-Kresol — bei Wasserbad-Temperatur — reines Phenyl-*p*-kresylessigsäurelacton geliefert hatte, indem also eine Verseifung der Nitrilgruppe eingetreten war. Mit Rücksicht auf die beiden letzteren Beobachtungen haben Stoermer und Hildebrandt[1]) ihr Kondensationsprodukt aus Anisaldehydcyanhydrin und Phenol als *o*-Oxyphenyl-anisyl-essigsäurelacton beschrieben. Diese Auffassung ist — wie inzwischen auch Hr. Prof. Stoermer festgestellt hat (gefl. Privatmitteilung) — nicht zutreffend. Das vermeintliche Lacton ist mit unserem Oxymethoxy-diphenylacetonitril identisch und besitzt, wie die Nachprüfung ergab, den gleichen Schmp. (175—176°), auch in Mischung mit dem Nitril.

Letzteres ist in verdünnter, kalter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd unverändert abgeschieden. Auch von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird es mit violetter Färbung aufgenommen, die beim Erwärmen in eine rotbraune übergeht.

4-Acetoxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril.

Die Acetylierung des obigen Nitrils erfolgte, wie alle im Folgenden beschriebenen Acetylierungen, durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Das Acetylprodukt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 85.5—86.5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, ziemlich löslich in Äther.

$C_{17}H_{15}O_3N$. Ber. C 72.60, H 5.34, N 4.98.
Gef. » 72.77, » 5.55, » 5.00.

4-Oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(COOH).C_6H_4.OH$ (4).

Kocht man das Oxymethoxynitril (6 g) mit ungefähr 25 ccm konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung (etwa 8 Stunden), so wird es zur Säure verseift. Die alkalische Lösung wird mit 50 ccm Wasser versetzt, der Alkohol zum größten Teil weggekocht, die hinterbleibende Lösung mit ihrem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit etwa 2-

[1]) B. **44**, 1862 [1911].

proz. Salzsäure angesäuert. Ein Teil der gebildeten Säure scheidet sich sofort als gelbes Öl ab. Aus der davon ohne Verzug abgegossenen klaren Flüssigkeit fällt nach einigen Minuten der Rest der Diarylessigsäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. Es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in einer mäßig konzentrierten Lösung von Natriumbicarbonat wieder aufgelöst. Die abermals filtrierte Lösung wird verdünnt und wieder mit Salzsäure angesäuert, wobei die Oxymethoxysäure bereits recht rein ausfällt. Beim Umkrystallisieren der Säure aus sehr verdünntem Alkohol erhält man sie in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 148.5—149.5°. Das erwähnte, zuerst ausgefallene Öl wird durch Behandeln mit Natriumbicarbonatlösung in der gleichen Weise gereinigt; es liefert eine etwas gelblich gefärbte Säure, welche sich aber durch Umkrystallisieren aus Wasser farblos erhalten läßt. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, wenig in kochendem Benzol, noch weniger in Ligroin. Die Ausbeute an Rohprodukt erreicht 90% der berechneten.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.77, H 5.43.
Gef. » 69.39, » 5.44.

Bistrzycki und v. Siemiradzki[1]) haben gezeigt, daß Diphenyl- und *p*-Oxydiphenylessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd nur zu etwa 2/3 der berechneten Menge entwickeln, während die Triarylessigsäuren, wie früher festgestellt wurde[2]), fast stets annähernd quantitativ entcarbonyliert werden. Wir haben nun die Gelegenheit benutzt, um die vorliegende Oxymethoxydiphenylessigsäure und einige ähnliche Diarylessigsäuren auf ihre Fähigkeit zur Kohlenoxyd-Abspaltung quantitativ zu prüfen[3]). Die obige Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure mit wenig intensiver Orangefärbung, die beim Erhitzen in ein bräunliches Rot übergeht. Die Kohlenoxyd-Entwicklung beginnt bei etwa 60°, nimmt bis etwa 100° zu und ist im wesentlichen bei 110°, vollständig jedoch erst bei 170°, beendet. Zugleich bildet sich Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge. Endtemperatur 180°.

$C_{15}H_{14}O_4 - CO$. Ber. CO 10.85. Gef. CO 6.99.

Auch hier beträgt also die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds nur 2/3 der berechneten.

Das Ammoniumsalz der Säure läßt sich in glänzenden, feinen Nadeln leicht erhalten, wenn man zu einer mäßig konzentrierten Lösung der Säure in Ammoniakwasser eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung allmählich hinzusetzt.

$C_{15}H_{17}O_4N$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.11.

---

[1]) B. **39**, 63 [1906]; **41**, 1665 [1908].
[2]) Vergl. z. B. B. **39**, 59 [1906]. [3]) Verfahren: B. **39**, 53 [1906].

3-Methyl-4-oxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_3(CH_3).OH$ (3:4).

o-Kresol ließ sich mit Anisaldehydcyanhydrin in ganz analoger Weise kondensieren wie Phenol. Das Rohprodukt wurde aus 50-prozentiger Essigsäure unter Wasserzusatz umkrystallisiert und in farblosen, langen, flachen Prismen erhalten, die nach geringem Erweichen bei 142—143° schmolzen. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Benzol, schwer in Äther, noch weniger in kochendem Wasser oder Ligroin. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis 75% der berechneten.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 75.84, » 6.05, » 5.68.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol + Wasser in kleinen Prismen und schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 74.5—76°. In der Kälte leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig.

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. C 73.22, H 5.76, N 4.75.
Gef. » 73.12, » 5.95, » 5.17.

3-Methyl-4-oxy-4'-methoxy-diphenylessigsäure.

Die Verseifung des Nitrils aus *o*-Kresol wurde wie die des Nitrils aus Phenol vorgenommen. Die rohe Säure krystallisiert aus Wasser, in dem sie selbst bei Siedehitze schwer löslich ist, in langen, flachen Prismen, die bei 127° zusammensintern und bei 128—129° schmelzen. Rohausbeute 85% der Theorie. Die Säure krystallisiert auch gut aus einer Mischung von Äther und Petroläther. Leicht löslich, schon in der Kälte, in Alkohol, Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. » 70.41, » 6.01.

Die Säure löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erhitzen rotbraun wird. Dabei wird Kohlenoxyd und zwar wieder zu $^2/_3$ der berechneten Menge abgespalten, dessen Hauptanteil sich zwischen 100° und 120° entwickelt. Endtemperatur 185°.

$C_{16}H_{16}O_4 - CO$. Ber. CO 10.30. Gef. CO 6.88.

Das Silbersalz wurde in üblicher Weise als feiner, weißer Niederschlag erhalten.

$C_{16}H_{15}O_4Ag$. Ber. Ag 28.48. Gef. Ag 27.71, 27.75.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylessigsäure-lacton,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH.C_6H_3.CH_3$ (5)
CO.O (2)

Während Kondensationen des Anisaldehydcyanhydrins mit *m*-Kresol unter verschiedenen Bedingungen stets nur glasige, unkrystallisierbare

Produkte ergaben, lieferte das *p*-Kresol (12 g) ohne Schwierigkeit ein stickstofffreies Lacton, wenn es mit dem Cyanhydrin (8 g) und 73-prozentiger Schwefelsäure (30 ccm) je eine halbe Stunde im und auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Die Aufarbeitung des Gemisches erfolgte wie bei der Kondensation mit Phenol. Farblose, rechteckige Täfelchen aus Eisessig + Wasser oder Prismen aus Benzol. Schmp. 135°. Ziemlich schwer löslich in Methyl- oder Äthylalkohol, noch schwerer in Äther. Wird beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure langsam mit blauvioletter Färbung gelöst.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.24, » 5.58.

Die Leichtigkeit, mit der die Nitrilgruppe des Cyanhydrins unter Lactonbildung verseift wird, wenn der Rest desselben in die *ortho*-Stellung zum Kresolhydroxyl eingreift, scheint uns recht bemerkenswert im Vergleich zu der Beständigkeit jener Gruppe in der *para*-Stellung zum Phenolhydroxyl. Diese Verseifung tritt sogar ein, wenn die Reaktion ohne Erwärmung von außen vorgenommen wird, wie Stoermer und Hildebrandt in ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung gezeigt haben. Das von ihnen erhaltene *p*-Kresyl-anisyl-essigsäurelacton ist mit dem unserigen identisch. Das Erwärmen scheint aber die Ausbeute etwas zu steigern, die bei ihnen 60, bei uns 75% der theoretischen betrug.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylessigsäure.

Beim Kochen des Lactons mit 6-prozentiger Kalilauge geht es unter Aufspaltung des Lactonringes leicht in Lösung. Diese wird abgekühlt und mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert. Alsbald scheidet sich ein Teil der Oxysäure als gelbe, halbfeste Masse ab. Aus der davon sogleich abgegossenen Lösung krystallisiert der Hauptteil der Säure in farblosen, mikroskopischen, oft zu Bündeln vereinigten Prismen, die schon fast rein sind. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 140° unter Zersetzung. Auch der zuerst ausgefallene, halbfeste Anteil der Säure läßt sich durch Krystallisation aus Benzol reinigen. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt kommt der berechneten nahe.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. » 70.48, » 5.93.

Die Säure ist verhältnismäßig recht beständig. Sie kann nicht nur aus Benzol ohne Anhydrisierung umkrystallisiert werden, sondern auch aus mäßig warmem Eisessig unter Zusatz von Wasser. Leicht löslich in Alkohol oder Äther, ziemlich leicht in Benzol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die *o*-Säure mit ziemlich in-

tensiv violetter Färbung, die beim Erhitzen noch tiefer wird. Erst bei 125° wird in dieser Lösung eine Kohlenoxyd-Entwicklung bemerkbar, die 50° höher ihr Maximum erreicht und bei 200° beendet ist. Endtemperatur 220°.

$C_{16}H_{16}O_4 - CO$. Ber. CO 10.30. Gef. CO 4.45.

Daß in diesem Falle verhältnismäßig weniger Kohlenoxyd entwickelt werden würde, war vorauszusehen, da die Säure ohne Zweifel hierbei in ihr Lacton zurückverwandelt wird und nach Bistrzycki und v. Siemiradzki[1]) Lactone von *o*-Oxysäuren schwerer und unvollkommener entcarbonyliert werden als die entsprechenden *p*-Oxysäuren.

Das Ammoniumsalz läßt sich wie das erstbeschriebene leicht aussalzen. Zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln.

$C_{16}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.84. Gef. N 4.85.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylacet-amid, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH_2).C_6H_3(OH).CH_3$ (2:5).

Ähnlich wie das *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton läßt sich auch das eben beschriebene mit Ammoniak oder Hydrazinhydrat aufspalten[2]). Wird 1 g fein gepulvertes Lacton mit 5 ccm 25-prozentigem Ammoniakwasser und einigen Tropfen Alkohol unter häufigem Umschütteln in einem gut verschlossenen Gefäß digeriert, so verwandelt es sich binnen einigen Tagen in ein gelbliches Produkt, das aus mäßig warmem (50°) Alkohol + Wasser krystallisiert werden kann. Feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Zersetzungspunkt 137.5°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äther.

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.17. Gef. N 5.20.

Das Oxyamid wird von kalter, verdünnter Kalilauge oder Sodalösung aufgenommen und durch Kohlendioxyd aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

2-Oxy-5-methyl-4'-methoxy-diphenylacet-hydrazid, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH.NH_2).C_6H_3(OH).CH_3$ (2:5).

Fügt man zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 2 g Lacton in kochendem absolutem Alkohol 5 ccm einer 50-prozentigen wäßrigen Hydrazinhydrat-Lösung und kocht noch 1—2 Minuten weiter, so scheidet sich eine geringe Menge weißer Flocken aus. Sie werden abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade etwa bis auf die Hälfte eingeengt. Setzt man nun warmes Wasser hinzu, bis die

---

[1]) B. **39**, 62 [1906].

[2]) Vergl. Cramer, B. **31**, 2814 [1898], bezw. Wedel, B. **33**, 1095 [1900].

Lösung sich zu trüben beginnt, so krystallisieren allmählich mikroskopische Täfelchen aus, die sich bei 182.5° zersetzen. Sie sind in Chloroform schwer löslich, noch weniger in kochendem Benzol oder Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxyhydrazid mit schwacher Violettfärbung, welche auf Zusatz einer Spur Kaliumbichromat viel tiefer wird und beim Erwärmen ziemlich beständig ist[1]).

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.90.

Ähnlich dem Amid löst sich auch das Hydrazid leicht in kalter normaler Kalilauge sowie beim Erwärmen in Sodalösung. Aus beiden Lösungen kann es durch Kohlendioxyd unverändert ausgeschieden werden.

Blaise und Luttringer[2]) betrachten die von ihnen in etwas anderer Weise erhaltenen Verbindungen aus aliphatischen Lactonen und Hydrazinhydrat als Additionsprodukte, die ohne Spaltung des Lactonringes zustande gekommen sind, z. B.

$CH_3.CH.CH_2.CH_2$
$O \qquad C(OH).NH.NH_2$.

Das Verhalten unseres Hydrazinproduktes gegen verdünnte Alkalien dürfte mehr für die in der Überschrift angenommene, ein Phenolhydroxyl enthaltende Formel sprechen.

Es erscheint übrigens nicht unmöglich, daß die Konstitution der Hydrazinderivate je nach der Natur des angewandten Lactons und vielleicht auch nach der Art der Darstellung verschieden ist.

Die Benzylidenverbindung des Hydrazids,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH.N:CH.C_6H_5).C_6H_3(OH).CH_3$ (2:5),

scheidet sich aus, wenn man zu der Lösung von 1 g des letzteren in einer möglichst geringen Menge kalten absoluten Alkohols unter Umrühren 0.7 g Benzaldehyd und nach einiger Zeit einige Tropfen Wasser hinzusetzt. Kleine, rechtwinklige, fast farblose Täfelchen, die bei 184° schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge werden sie zersetzt, indem der Geruch des Benzaldehyds auftritt.

$C_{23}H_{22}O_3N_2$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.53.

3.4-Dioxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_3(OH)_2$ (3 : 4).

Nach Minovici[3]) lassen sich die Cyanhydrine aromatischer Aldehyde mit zweiwertigen Phenolen in ätherischer Lösung vermittels Salzsäuregas nicht kondensieren. Dagegen ist es uns gelungen, das

---

[1]) Vergl. Bülow, A. **236**, 195 [1886]. [2]) Bl. [3] **33**, 1095 [1905].
[3]) B. **32**, 2206 [1899].

Anisaldehydcyanhydrin mit Brenzcatechin auf folgende Weise zu paaren: Eine innige Mischung von 4 g Cyanhydrin (1 Mol.) und 6.7 g Brenzcatechin ($2^1/_2$ Mol.) wird mit 15 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde lang unter stetem Umschütteln im siedenden Wasserbade erwärmt. Die Mischung wird dabei erst braun, dann violett, schließlich rot und teilt sich in zwei Schichten. Nun wird sie eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann noch warm in ein Becherglas gegossen und mit Wasser verrieben, wobei sie allmählich fest wird. Sie wird erst aus 50-prozentiger Essigsäure, hierauf aus Toluol umkrystallisiert und bildet dann zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, die von 130° an sich bräunen, jedoch erst bei 153.5—154.5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich selbst in kochendem Toluol, noch schwerer in siedendem Wasser. Kalte konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung langsam auf unter Blaufärbung, die beim Erwärmen in ein tiefes Blauviolett übergeht.

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 70.94, » 5.40, » 5.59.

Dieses Oxynitril löst sich schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen in verdünnter Sodalösung; die Lösung färbt sich an der Luft schnell tief rot. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt nur 25% der berechneten, da die Reinigung sehr verlustreich ist.

Das entsprechende Diacetylprodukt wurde anfänglich als rosa gefärbtes Öl erhalten, das erst beim Verreiben mit etwas Alkohol fest wurde. Es ließ sich am besten aus heißem Alkohol krystallisieren, dem man ein wenig 50-prozentige Essigsäure zugesetzt hatte. Täfelchen vom Schmp. 77—78°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroin.

$C_{19}H_{17}O_5N$. Ber. C 67.26, H 5.01.
Gef. » 67.56, » 5.27.

[2-Oxy-1(?)-naphthyl]-[4'-methoxy-phenyl]-essigsäure-lacton,

$$\begin{array}{l}(4')\ CH_3O.C_6H_4.CH-C_{10}H_6 \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO-O\ (2)\end{array}$$

Von den beiden Naphtholen ergab nur die β-Verbindung mit Anisaldehydcyanhydrin kondensiert, ein faßbares Produkt[1]).

Die Arbeitsweise war etwa die gleiche wie die eben für Brenzcatechin angegebene. Von dem Augenblick an, wo sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten trennt, erhitze man im Wasserbade noch eine halbe Stunde, nicht länger, da sonst die Reinigung des Produkts erschwert wird. Behufs letzterer löst man es zuerst in Eisessig, dem

[1]) Ebenso konnte Flatau die Mandelsäure nur mit β-, nicht mit α-Naphthol paaren (Dissertation Berlin, S. 48 [1896]).

man hierauf die gleiche Menge 50-prozentiger Essigsäure zusetzt. Wird die sich langsam ausscheidende, krystallinische Masse nun aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, so erhält man farblose, lange, prismatische Nadeln, die bei 145—146° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in kaltem Benzol, weniger in heißem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, die beim Erwärmen tief grünblau wird.

$C_{19}H_{14}O_3$. Ber. C 78.62, H 4.83.
Gef. » 78.51, » 4.98.

Die Bindung des Zentralkohlenstoffatoms an die Stelle 1 des Naphthalinringes ist nicht bewiesen, jedoch wahrscheinlicher als die Bindung an 3. Der Lactonring läßt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali aufspalten. Die aus dieser Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Naphtholsäure wurde nicht weiter untersucht. Die Ausbeute an reinem Lacton beträgt wegen der großen Krystallisationsverluste nur 25 % der theoretischen.

Di-*p*-anisyl-acetonitril, $[CH_3O.C_6H_4]_2CH.CN$.

Mandelsäure mit Phenoläthern zu kondensieren, ist bis jetzt nicht gelungen[1]). Überraschend leicht dagegen läßt sich das *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenoläthern paaren: 5 g Nitril (1 Mol.), 8.2 g Anisol (2½ Mol.) und 18 ccm Schwefelsäure von 73 % werden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung teilt sich schnell in zwei Schichten, von denen die obere rasch fest wird. Es genügt, nur noch einige Minuten zu erhitzen, um die Reaktion zu vollenden. Das ganze Gemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, der feste Anteil scharf abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 154.5° schmelzen. Sehr wenig löslich in Äther oder in kochendem Methylalkohol, schwer auch in heißem Äthylalkohol, leicht löslich in siedendem Benzol oder Eisessig. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst das Nitril unter geringer Violettfärbung, die beim Erwärmen stärker wird. Ausbeute an Rohprodukt etwa 75 % der möglichen.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 75.85, » 6.16, » 5.82.

Di-*p*-anisyl-essigsäure, $[CH_3O.C_6H_4]_2CH.COOH$.

Durch zwölfstündiges Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (50 ccm) am Rückflußkühler läßt sich das Nitril (10 g) glatt

[1]) Bistrzycki und Flatau, B. 30, 129 [1897]. Die entsprechenden Versuche erlauben allerdings noch kein endgültiges Urteil.

verseifen. Wird die entstandene Lösung mit Wasser stark verdünnt, filtriert und mit 2-prozentiger Salzsäure angesäuert, so scheidet sich sofort ein Teil der Säure als bald erstarrendes Öl ab, während der Rest im Laufe einiger Stunden als gelbliches Krystallpulver ausfällt. Beide Anteile werden, jeder für sich, in verdünnter Bicarbonatlösung aufgenommen. Werden die filtrierten Lösungen abermals angesäuert, so scheidet sich die Dimethoxysäure bei einigem Stehen wieder aus. Sie wird aus Eisessig, in dem sie in der Hitze sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildet dann ziemlich große Prismen vom Schmp. 110—111°, die, im Gegensatz zum Nitril, schon in der Kälte sehr leicht löslich in Methyl- oder Äthylalkohol sind. Auch aus ihrer ätherischen Lösung krystallisiert die Verbindung auf Zusatz von Petroläther gut. Die Säure ist bereits von Fritsch und Feldmann[1]) auf einem anderen, ziemlich komplizierten Wege dargestellt worden, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute; während die oben beschriebene einfache Methode 75 % der berechneten Menge an Rohprodukt ergibt.

Unser Präparat entspricht völlig der Beschreibung von Fritsch und Feldmann.

Das Ammoniumsalz, das die Genannten nicht krystallisiert erhalten konnten, läßt sich leicht in mikroskopischen Nadeln aussalzen, wenn man zu der ammoniakalischen Lösung der Säure Ammoniumchlorid hinzufügt. Es ist wenig beständig.

$C_{16}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.84. Gef. N 4.92.

Auch diese Säure liefert, mit Schwefelsäure erhitzt, etwa ²/₃ der berechneten Menge an Kohlenoxyd.

$C_{16}H_{16}O_4 - CO$. Ber. CO 10.30. Gef. CO 7.14.

Sie löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in ein braunstichiges Rot übergeht. Die Kohlenoxyd-Entwicklung beginnt bei etwa 60° und ist zwischen 90° und 105° am lebhaftesten. Endtemperatur 180°. Die erhitzte Lösung gibt, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag. Das bei der Kohlenoxyd-Abspaltung vermutlich gebildete Di-*p*-anisylcarbinol war sehr wahrscheinlich sulfoniert worden.

Dieses Carbinol oder vielmehr das ihm entsprechende Chlorid darzustellen, war aber ein Hauptziel unserer Arbeit. Wir wollten nämlich versuchen, ob sich durch Erhitzen des Chlorids unter Methylchlorid-Abspaltung ein Chinoid in ähnlicher Weise erhalten ließe, wie das Diphenylchinomethan aus *p*-Methoxytriphenylchlormethan[2]):

$$CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C_6H_4:O + CH_3Cl.$$

---

[1]) A. **306**, 83 [1899].

[2]) Bistrzycki und Herbst, B. **36**, 2335 [1903].

Da sich nun aber das Carbinol und somit auch sein Chlorid auf dem eingeschlagenen Wege als nicht zugänglich erwiesen hatten, suchten wir das erstrebte Ziel in etwas anderer Weise zu erreichen, nämlich durch Überführung der Di-*p*-anisylessigsäure in das entsprechende Acylchlorid und direktes Erhitzen des letzteren.

Nach den Beobachtungen von Bistrzycki und Landtwing[1]) war zu erwarten, daß das Di-*p*-anisyl-acetylchlorid dabei zunächst Kohlenoxyd abspalten würde; der Rückstand, das Dianisylchlormethan, konnte dann vielleicht bei erhöhter Temperatur das gewünschte Chinoid im Sinne der obigen Gleichung liefern. Allerdings war auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß nicht Methylchlorid, sondern Salzsäuregas abgespalten würde, wie dies Bistrzycki und Landtwing beim Diphenylacetylchlorid beobachtet haben.

Di-*p*-anisyl-acetylchlorid, $(CH_3O.C_6H_4)_2CH.CO.Cl$,

läßt sich aus 1.5 g fein gepulverter Di-*p*-anisyl-essigsäure, 1.15 g Phosphorpentachlorid und 3 ccm Phosphoroxychlorid leicht erhalten, die man in einem Reagensglase zusammenbringt[2]). Die Reaktion beginnt bald von selbst. Nach einigen Minuten erwärmt man das Reaktionsgemisch sehr langsam, bis es vollständig verflüssigt ist, und erhöht schließlich die Temperatur 1—2 Minuten lang bis nahe zum Sieden. Sollte eine Rotfärbung eintreten, so hört man sofort zu erhitzen auf. Die erkaltete Mischung wird tropfenweise in Eiswasser gegossen, wo sie alsbald fest wird. Das ausgeschiedene Chlorid wird rasch mit Eiswasser zerrieben, abfiltriert, eine Stunde lang auf porösem Ton und schließlich im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung wird es in Ligroin von 50° gelöst. Läßt man einen Teil des Lösungsmittels, am besten im Vakuum, verdunsten, so scheiden sich farblose Prismen aus, die bei 58—61° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Äther oder Chloroform.

$C_{16}H_{15}O_3Cl$. Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 11.62, 11.58.

Wird das Chlorid in einem Strom von trocknem Kohlendioxyd erhitzt, der die flüchtigen Zersetzungsprodukte in Absorptionsgefäße führt[3]), so bemerkt man von etwa 80° an eine Kohlenoxyd-Entwicklung, die erst von 200° an stärker wird und bei etwa 220° beendet ist. Endtemperatur 235°. Gleichzeitig entwickelte sich auch Salzsäuregas.

---

[1]) Bistrzycki und Landtwing, B. **41**, 686 ff. [1908]; vergl. Graf Rostworowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1911, S. 33—37.

[2]) Vergl. die Darstellung des Triphenylacetylchlorids nach Bistrzycki und Landtwing l. c. S. 687.

[3]) Vergl. Bistrzycki und Landtwing, B. **41**, 688 [1908].

Dagegen konnte kein Methylchlorid nachgewiesen werden. Wäre letzteres in erheblicher Menge entstanden, so hätte es sich mit dem Kohlenoxyd über der Kalilauge des vorgelegten Azotometers ansammeln müssen. Beim Stehen hätte dann (wie in früheren Fällen) das Volumen dieses Gasgemisches wesentlich abgenommen, was aber nicht der Fall war.

$C_{16}H_{15}O_3Cl - CO - HCl$. Ber. CO 9.64, HCl 12.59.
Gef. » 4.22, » 8.23.

Die gefundenen Werte bleiben weit unter den berechneten und gestatten keinen sicheren Schluß auf den Verlauf der Reaktion. Der Erhitzungsrückstand, eine feste, dunkelviolette Masse, war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Seine Natur konnte bisher nicht aufgeklärt werden; jedenfalls stellte er das gesuchte Chinoid nicht vor, da er selbst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht merklich verändert wurde.

4-Äthoxy-4'-methoxy-diphenylacetonitril, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_4.OC_2H_5$ (4).

Die Kondensation von *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenetol läßt sich in ähnlicher Weise wie die mit Anisol ausführen. Nur empfiehlt es sich in diesem Falle, das Erhitzen des Gemisches im Wasserbade vorzunehmen. Trotzdem verläuft die Reaktion schwieriger als mit Anisol, ein Unterschied zwischen beiden Phenoläthern, der auch bei anderen Kondensationen im unterzeichneten Laboratorium beobachtet worden ist[1]). Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nur 44 % der berechneten Menge. Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 87—88°. Leicht löslich in heißem, absolutem Alkohol (im auffallenden Gegensatz zum Di-*p*-anisylacetonitril), leicht auch in Benzol, Chloroform, Eisessig. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst das Nitril mit blauer Farbe auf, die beim Erhitzen violett und schließlich braun wird.

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. C 76.42, H 6.37, N 5.24.
Gef. » 76.48, » 6.60, » 5.37.

3.4.4'-Trimethoxy-diphenylacetonitril, (4') $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_3(OCH_3)_2$ (3:4).

Die Paarung des Anisaldehydcyanhydrins mit Veratrol verläuft ganz besonders leicht. Es genügt, 8.3 g des Cyanhydrins (1 Mol.) mit 14 g Veratrol (2 Mol.) und 30 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure

---

[1]) Vergl. z. B. Blaser, Diss., Freiburg (Schweiz) 1909, S. 42; Lamoni, desgl. 1910, S. 37.

auf dem Wasserbade 10 Minuten lang unter zeitweisem Umschütteln auf 60—70° zu erhitzen.

Die Mischung teilt sich von Anfang an in zwei fast farblose Schichten. Wird sie abgekühlt und in 0.5 l Wasser gegossen, dem man 20 ccm Alkohol zugefügt hat, so scheidet sich ein gelbes Öl ab, das binnen 2—3 Stunden fest wird. Das Rohprodukt wird zerkleinert, abfiltriert, auf dem Filter einigemal mit kaltem, starkem Alkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert, in dem es selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Prächtige, farblose, sechsseitige Prismen, die, bevor sie bei 96° schmelzen, ein wenig erweichen. Sehr leicht löslich in Benzol oder Eisessig, sehr schwer in Äther. Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure verrieben, geht die Verbindung langsam in Lösung zunächst mit schwach blauer Farbe, die aber bald dunkler wird und beim Erwärmen in Rotviolett übergeht.

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.08, H 6.01, N 4.95.
Gef. » 71.96, » 6.21, » 5.08.

Die Ausbeute an reinem Trimethoxynitril beträgt etwa 88% der theoretischen.

3.4.4'-Trimethoxy-diphenylessigsäure,
(4') $CH_3O.C_6H_4.CH(COOH).C_6H_3(OCH_3)_2$ (3 : 4).

Das eben beschriebene Nitril (8 g) läßt sich durch 18-stündiges Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (60 ccm) verseifen. Die gebildete Trimethoxysäure, die ähnlich wie die Dimethoxysäure isoliert und gereinigt wurde, krystallisiert aus 50-prozentiger Essigsäure in zu Aggregaten vereinigten, flachen Prismen vom Schmp. 154—155°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kochendem Benzol. Ausbeute an reiner Säure 82% der berechneten.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.53, H 5.96.
Gef. » 67.07, » 6.08.

Das Ammoniumsalz läßt sich leicht in Form von mikroskopischen Täfelchen durch Aussalzen erhalten (vergl. oben).

Bei der Entcarbonylierung lieferte auch diese Säure nur etwa 2/3 der berechneten Menge an Kohlenoxyd.

$C_{17}H_{18}O_5 - CO$. Ber. CO 9.27. Gef. CO 5.96.

Die anfänglich rotviolette Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wurde beim Erhitzen dunkelrot. Die Kohlenoxyd-Abspaltung begann bei etwa 50°, wurde aber erst bei 100° lebhafter. Endtemperatur 160°.

II. Abkömmlinge des o-Methoxy-mandelsäurenitrils.

Das verwendete *o*-Methoxy-benzaldehydcyanhydrin wurde wieder nach dem Verfahren von Pape dargestellt, das Czaplicki, v. Kosta-

necki und Lampe[1]) für diesen Fall ausgearbeitet haben. Es wurde aus Benzol in so gut ausgebildeten Krystallen erhalten (Schmp. 71°), daß Hr. Dr. L. Weber, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, sie messen konnte, wofür wir ihm besten Dank sagen. Dabei ergab sich Folgendes:

»Vorausgesetzt, daß die goniometrischen Unregelmäßigkeiten der Krystalle auf Wachstumserscheinungen zurückzuführen sind — ihre Regellosigkeit macht es höchst wahrscheinlich —, sind die Krystalle rhombisch mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0.862 : 1 : 0.462$$

und die beobachteten Formen sind ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $0P$ und untergeordnet $\bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$. Vorzügliche Spaltbarkeit nach $0P$.«

Die Derivate dieses Cyanhydrins haben wir weniger eingehend untersucht als die der isomeren *para*-Verbindung, weil die erzielten Ausbeuten an reinen Produkten nur bei der Paarung mit *p*-Kresol befriedigten, sonst dagegen sehr viel zu wünschen übrigließen.

2-Oxy-5-methyl-2'-methoxy-diphenylessigsäure-lacton,

$$(2')\ CH_3O.C_6H_4.\dot{C}H.\dot{C}_6H_3.CH_3\ (5)$$
$$CO.O\ (2)$$

Zur Verwendung gelangten 5 g Cyanhydrin (1 Mol.), 7.5 g *p*-Kresol ($2^1/_4$ Mol.) und 18 ccm 73-prozentige Schwefelsäure. Das Gemisch wurde $^1/_2$ Stunde im und sodann 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und teilte sich, wie in den früheren Fällen, in 2 Schichten. Wurde es nach dem Erkalten stark mit Wasser verdünnt, so fiel eine weiße, harzige Masse aus, die, mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumbicarbonat-Lösung verrieben, fest und pulverig wurde. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in flachen Prismen oder rechteckigen Täfelchen, die bei 134° erweichen und bei 136° schmelzen. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, desgleichen in kaltem Benzol. Von *n*-Kalilauge wird es beim Kochen sofort, bei Zimmertemperatur erst binnen etwa 2 Tagen aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rötlicher Farbe.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.17, » 5.55.

Die Ausbeute an reinem Lacton betrug gewöhnlich 55 % der möglichen. Stickstoffhaltige Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

2-Oxy-5-methyl-2'-methoxy-diphenylessigsäure.

Beim Kochen des Lactons (2 g) mit 6-prozentiger Kalilauge (80 ccm) entstand eine klare Lösung, die auf 0° abgekühlt und vor-

[1]) B. **42**, 828 [1909].

sichtig mit kalter, verdünnter Salzsäure angesäuert wurde. Der kleinere Teil der gebildeten *o*-Oxysäure fiel hierbei sofort als weißer, flockiger Niederschlag aus, der größere Teil dagegen blieb zunächst in Lösung (oder Suspension) und schied sich erst nach einigem Stehen in zu Büscheln vereinigten Nädelchen ab, sodaß dieser Hauptteil durch Abgießen der Lösung von dem zuerst ausgeschiedenen Niederschlage getrennt erhalten werden konnte.

Zur Reinigung wurden diese Nädelchen wieder in Sodalösung aufgenommen und aus der klar filtrierten Lösung mit Salzsäure, wie angegeben, ausgefällt. Von dem abermals zunächst ausgeschiedenen flockigen Niederschlage wurde die Lösung (Suspension) abgegossen und stehen gelassen. Der nun allmählich krystallinisch ausgeschiedene Körper wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

$C_{16}H_{16}O_4 + H_2O$. Ber. C 66.21, H 6.21.
Gef. » 66.46, » 6.22.

Nach der Analyse ist anzunehmen, daß die *o*-Säure ein Molekül Hydratwasser enthält. Dementsprechend spaltete eine andere Substanzprobe bei 150° die bimolekulare Menge Wasser ab, offenbar unter gleichzeitiger Rückbildung des Lactons.

$C_{16}H_{18}O_5 - 2H_2O$. Ber. H_2O 12.41. Gef. H_2O 11.64.

Der beim Ansäuern der alkalischen Lösung zunächst ausfallende flockige Niederschlag scheint den Analysen nach aus einer Mischung von wasserhaltiger und wasserfreier *o*-Oxysäure zu bestehen. Auch er ist in Sodalösung klar löslich. Die wasserhaltige Säure kann aus siedendem Benzol, in dem sie ziemlich löslich ist, umkrystallisiert werden, ohne ihr Hydratwasser merklich zu verlieren. Beim Erkalten sowie teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sie sich in krystallinischen Krusten ab, die, frisch dargestellt und schnell erhitzt, bei 150° schmelzen. Ältere Präparate schmelzen oft einige Grad tiefer.

Basisches Bariumsalz, $CH_3O.C_6H_4.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_3(CH_3).O}{\diagdown CO.O \text{———} Ba}$.

1 g Lacton wurde mit 1.8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 15 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol mehrere Minuten gekocht. Beim Erkalten der klaren Lösung schieden sich hellgelb gefärbte Blättchen aus.

$C_{16}H_{14}O_4Ba + H_2O$. Ber. Ba 32.29. Gef. Ba 32.27.

Das Krystallwasser konnte nicht direkt bestimmt werden, da es bei 120° noch nicht entwich, während die Substanz sich schon bräunte[1]).

---

[1]) Vergl. Ähnliches bei Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 126 [1897].

2-Oxy-5-methyl-2'-methoxy-diphenylacetamid.

Ähnlich dem oben beschriebenen 4'-Methoxylacton läßt sich auch das vorliegende 2'-Isomere mit Ammoniak in das entsprechende Oxyamid überführen; doch gelingt diese Aufspaltung des Lactonringes erst bei dreistündigem Erhitzen von 1 g Lacton mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak auf 100° im Einschmelzrohre[1]). Beim Erkalten der Lösung, sowie auf Zusatz von Wasser fallen farblose, mikroskopische Prismen aus, die aus mäßig warmem (50°) Alkohol + Wasser umkrystallisiert werden können. Sie zersetzen sich bei 177—178°. Sehr schwer löslich in siedendem Äther oder Benzol. In kalter *n*-Kalilauge ist das Oxyamid fast momentan löslich und fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd unverändert wieder aus.

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.17. Gef. N 5.42.

Das analoge Anilid entsteht bei 1/2-stündigem Kochen des Lactons mit etwa der dreifachen Gewichtsmenge frisch destillierten Anilins. Wird die erkaltete Lösung mit stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, so scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab. Farblose Prismen mit Pyramidenflächen (aus Alkohol + Wasser), die bei 192—194° schmelzen, schon vorher aber stark zusammensintern. Löslich in siedendem Benzol, leichter noch in Alkohol.

$C_{22}H_{21}O_3N$. Ber. C 76 08, H 6.05, N 4.04.
Gef. » 76.13, » 6.05, » 4.48.

Ausbeute 90 % der theoretisch möglichen.

Hydrazid. Die Aufspaltung des Lactonringes mit Hydrazinhydrat läßt sich auch hier in der im I. Teile beschriebenen Art durchführen. So wurden körnige Krystalle erhalten, die unter dem Mikroskop als 6-seitige Prismen mit Pyramidenflächen erschienen. Schmp. 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Von kalter, verdünnter Salzsäure oder normaler Kalilauge wird das Hydrazid momentan aufgenommen, in letzterem Falle jedoch nicht unverändert, da durch Einleiten von Kohlendioxyd ein Körper von anderem Schmelzpunkt ausfällt. Die anfangs farblose Lösung des Hydrazids in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Stehen blau; auf Zusatz von einer Spur Kaliumnitrat wird sie grünstichig braun.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.26.

Das Benzyliden-hydrazid,
(2') $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH.N:CH.C_6H_5).C_6H_3(OH).CH_3$ (2:5),

wurde durch Zusatz von 0.7 g (2 Mol.) Benzaldehyd zur kalten, alkoholischen Lösung von 1 g Hydrazid (1 Mol.) als weißer, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, der erst bei längerem Rühren aus seiner Lösung ausfiel und

[1]) Vergl. Fittig und Rasch, A. **256**, 149 [1890].

aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 202°. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit schwach gelblicher Farbe.

$C_{23}H_{22}O_3N_2$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.67.

3-Methyl-4-oxy-2'-methoxy-diphenylacetamid,
(2') $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH_2).C_6H_3(CH_3).OH$ (3:4).

4 g *o*-Methoxynitril (1 Mol.) und 6.3 g *o*-Kresol ($2^1/_3$ Mol.) wurden mit 15 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure unter den für das *p*-Kresol angegebenen Bedingungen kondensiert. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel eine rötliche, harzige Masse aus, die mit Natriumbicarbonatlösung zerrieben wurde. Dabei wurde ein nur sehr geringer Teil gelöst. Er konnte mit Salzsäure ausgefällt werden und erwies sich als stickstoffhaltig, wurde aber nicht näher untersucht. Der weitaus größere, jetzt fest gewordene, gleichfalls stickstoffhaltige Rückstand (4.3 g) ging, mit 1-prozentiger Kalilauge übergossen, bis auf eine kleine Menge (0.4 g Lacton) in Lösung. Aus dieser klar filtrierten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein rosa gefärbter, flockiger, stickstoffhaltiger Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Diese Krystallisation ist so verlustreich, daß nur noch 1 g Substanz erhalten wurde. Sechsseitige Prismen beiderseits mit je einer Pyramidenfläche. Schmp. 130—131° nach vorhergehendem Erweichen.

Diese Krystalle enthielten, bei 75° getrocknet, 1 Mol. Essigsäure, das sie verloren, als sie in einem trocknen Luftstrom auf 120° erhitzt wurden.

$C_{16}H_{17}O_3N + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 18.13, N 4.23.
Gef. » 17.37, » 4.71.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier die Essigsäureverbindung eines Amids vor, indem beim Zusammentritt des Cyanhydrins mit *o*-Kresol gleichzeitig Verseifung der Nitril- zur Amidgruppe stattgefunden hat (vergl. unten beim Phenolderivat). Der Schmelzpunkt des hinterbliebenen essigsäurefreien Produkts war gestiegen, jedoch unscharf. Wegen der geringen Ausbeute, in der die reine Substanz gewonnen wurde, konnte sie noch nicht näher charakterisiert werden.

2-Oxy-3-methyl-2'-methoxy-diphenylessigsäure-lacton,
(2') $CH_3O.C_6H_4.CH.C_6H_3.CH_3$ (3)
$CO.O$ (2)

Der in verdünnter kalter Kalilauge unlösliche Anteil des eben beschriebenen Kondensationsgemisches war stickstofffrei und krystallisierte aus Toluol, in dem er in der Siedehitze leicht löslich war, in

körnigen Krystallen, aus Eisessig in Nädelchen, die bei 164° schmolzen, kurz vorher erweichten.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.55, » 5.97.

Es ist bemerkenswert, daß die Paarung des *o*-Kresols mit dem *o*-Methoxycyanhydrin unter den gewählten Bedingungen wesentlich anders verläuft, als die mit dem *para*-Isomeren. Aus letzterem war ausschließlich ein Oxydiphenylacetonitril erhalten worden (siehe oben), aus ersterem dagegen ein Oxydiphenylacetamid neben kleinen Mengen eines Oxydiphenylessigsäurelactons.

m-Kresol ließ sich zwar auch mit dem *o*-Methoxynitril kondensieren unter Bildung zweier krystallisierter Produkte. Allein ihre Befreiung von einem gleichzeitig gebildeten braunen Harz war so verlustreich, daß auf ihre Reindarstellung verzichtet wurde, ähnlich wie beim *m*-Kresol-Produkt aus dem *p*-Methoxycyanhydrin.

4-Oxy-2'-methoxy-diphenylacetamid,
(2') $CH_3O.C_6H_4.CH.(CO.NH_2).C_6H_4.OH$ (4).

Die Kondensation von 5 g Cyanhydrin (1 Mol.) mit 6.8 g Phenol ($2^1/_4$ Mol.) vermittels 17 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure wurde wie beim *p*-Kresol durchgeführt. Die auf Wasserzusatz erhaltene, harzige Masse wurde beim Zerreiben mit Natriumbicarbonatlösung, die wieder nur einen sehr geringen Teil aufnahm, fest und pulverig. Sie ging bei kurzem Schütteln mit 2-prozentigem Barytwasser von Zimmertemperatur zum größten Teil in Lösung. Diese wurde von dem ungelösten Anteil (Lacton, siehe unten) abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Der ausfallende weiße, flockige Niederschlag (3.15 g = 40 % der theoretischen Ausbeute) wurde aus Eisessig + Wasser in Form von Büscheln farbloser, mikroskopischer Prismen erhalten, die bei 204—205° ohne Zersetzung schmolzen. Auch aus Wasser krystallisierbar: feine Nadeln. In der Siedehitze leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, ziemlich in Aceton, fast unlöslich in Benzol oder Äther. In konzentrierter Schwefelsäure ging das Produkt farblos in Lösung.

$C_{15}H_{15}O_3N$. Ber. C 70.04, H 5.83, N 5.45.
Gef. » 70.17, » 6.03, » 5.54.

Die Analysen stimmen auf ein Oxy-methoxy-diphenylacetamid. Die Nitrilgruppe des Cyanhydrins ist also bei der Kondensation nicht wie beim *p*-Methoxycyanhydrin unverseift geblieben [1]). Durch langes

[1]) Eine weitere Verseifung (zur Säure) fand auch dann nicht statt, als die Kondensationstemperatur auf etwa 140° erhöht wurde.

Kochen mit starker Kalilauge wird das Amid nur sehr langsam und unvollständig verseift, ähnlich wie das *o*-Methoxymandelsäurenitril selbst nach Voswinkel[1]). Auch sei hier daran erinnert, daß Schmidlin und Hodgson[2]) das Triphenylacetonitril durch 2-tägiges Kochen mit alkoholischem Kali nur bis zum Amid (und zwar nur zum geringen Teil), nicht aber zur Säure verseifen konnten.

Das vorliegende Oxyamid ist so gut wie unlöslich in Natriumbicarbonatlösung; von Sodalösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer, von Barytwasser oder normaler Kalilauge dagegen leicht aufgenommen. Aus letzterer Lösung wird es beim Einleiten von Kohlendioxyd mit unverändertem Schmelzpunkt wieder ausgefällt.

2-Oxy-2'-methoxy-diphenylessigsäure-lacton,

$$(2')\ CH_3O.C_6H_4.CH.C_6H_4$$
$$CO.O\ (2)$$

Der vom Barytwasser nicht aufgenommene Anteil des Kondensationsgemisches (etwa 0.6 g = 8 % der Theorie) krystallisierte aus Alkohol + Wasser in Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 160—162° schmolzen. Das Produkt war schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 75.40, 75.34, » 5.41, 5.02.

Aus dem *p*-Methoxycyanhydrin war das analoge Lacton nicht erhalten worden.

2-Oxy-2'-methoxy-diphenylessigsäure-anilid,
$(2')\ CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH.C_6H_5).C_6H_4.OH\ (2)$,

wurde wie das vorher beschriebene Anilid gewonnen. Krystallinische Krusten (aus Toluol). Schmp. 167°, unscharf.

$C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.20. Gef. N 4.38.

Im Anschluß an diese Versuche wurde die Kondensation von Mandelsäurenitril mit Phenol, die nach Bistrzycki und Simonis[3]) *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton (39—43 %) neben *p*-Oxydiphenylessigsäure (15%) liefert, nochmals geprüft. Es ergab sich, daß in

---

[1]) B. 15, 2025 [1882]. Diese Schwerverseifbarkeit des *o*-Methoxymandelsäurenitrils, die auch wir beobachtet haben, steht in sehr auffallendem Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit welcher das Mandelsäurenitril selbst (z. B. nach Pape, Ch. Z. 20, 90 [1896]) in die Säure überführbar ist. Eine Übersicht über schwer verseifbare Nitrile findet sich bei A. Werner, Stereochemie, Jena 1904, S. 413.

[2]) B. 41, 446 [1908]. [3]) B. 31, 2812 [1898].

der Tat beide Produkte entstehen, und daß das Lacton ohne Schwierigkeit rein erhalten werden kann. Die *p*-Oxysäure ist dagegen leicht mit wechselnden Mengen von Amid verunreinigt, so daß zur Darstellung der Säure die Verwendung der Mandelsäure statt des Nitrils anzuraten ist, wie übrigens auch Bistrzycki und Simonis angegeben haben.

Zusammenfassung. I. Wie das Mandelsäurenitril, lassen sich auch sein *p*- und *o*-Methoxyderivat mittels 73-prozentiger Schwefelsäure mit Phenolen leicht kondensieren. Doch ist der Reaktionsverlauf bei den drei Nitrilen in mancher Hinsicht verschieden. II. Nur gegenüber dem *p*-Kresol verhalten sie sich gleich, indem unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe Lactone von *o*-Oxysäuren entstehen, z. B.

$$CH_3O.C_6H_4.\underset{\displaystyle CO.O}{\underbrace{CH.C_6H_3}}.CH_3.$$

Auch mit *β*-Naphthol ergeben Mandel-, sowie *p*-Methoxymandelsäurenitril analoge Lactone. III. Während aber Mandelsäurenitril auch mit Phenol (bei 100—145°) das analoge *o*-Oxydiphenylessigsäurelacton als Hauptprodukt liefert[1]), neben *p*-Oxydiphenylessigsäure und deren Amid, gibt das *p*-Methoxynitril mit Phenol wie auch mit *o*-Kresol oder Brenzcatechin (bei Wasserbad-Temperatur) ohne Verseifung der Nitrilgruppe *p*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylacetonitrile, z. B. $CH_3O.C_6H_4.CH(CN).C_6H_4.OH$. IV. Das *o*-Methoxynitril dagegen kondensiert sich mit Phenol oder *o*-Kresol (im Wasserbad) unter partieller Verseifung der Nitrilgruppe, indem als Hauptprodukte *p*-Oxy-*o'*-methoxy-amide, z. B. $CH_3O.C_6H_4.CH(CO.NH_2).C_6H_4.OH$, und nur untergeordnet Lactone der entsprechenden *o*-Oxysäuren gebildet werden. V. Diese *p*-Oxy-*o'*-methoxy-amide sind sehr schwer verseifbar, wogegen die *p*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylacetonitrile (aus Anisaldehydcyanhydrin) mit alkoholischer Kalilauge in normaler Weise zu Säuren verseift werden können. VI. Ganz ähnliche Nitrile und Säuren sind durch Paarung (bezw. darauf folgende Verseifung) von *p*-Methoxymandelsäurenitril mit Phenoläthern (Anisol, Phenetol, Veratrol) leicht darstellbar. VII. Die so gewonnenen *p*-Oxy- oder *p*-Alkoxydiphenylessigsäuren werden, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zu $^2/_3$ entcarbonyliert, die *o*-Oxy-*p'*-methoxy-diphenylessigsäure (aus ihrem Lacton erhalten) dagegen nur zu 43 %. VIII. Das Di-*p*-anisyl-acetylchlorid spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd ab, doch nicht quantitativ, daneben Chlorwasserstoff, hingegen kein Methylchlorid.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laborat. der Universität.

---

[1]) Daß dies auch schon bei 100° der Fall ist, haben wir neuerdings festgestellt.

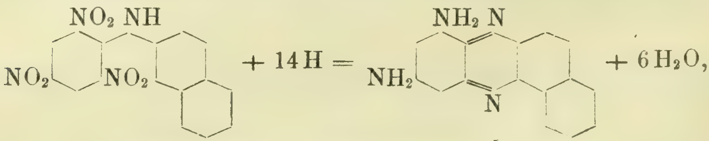
338. F. Kehrmann und José Riera y Punti: Synthese von Naphthophenazin-Derivaten.

(Eingegangen am 9. August 1911.)

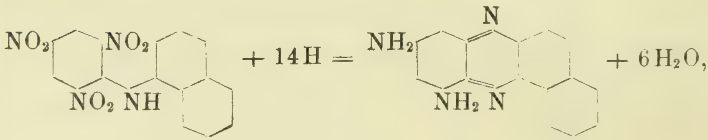
Theoretischer Teil.

Wenn man Pikryl-α-naphthylamin oder Pikryl-β-naphthylamin mit der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer, alkoholischer Lösung reduziert, so erhält man eine schmutziggrüne Flüssigkeit, welche die Chlorhydrate zweier Diamino-naphthophenazine enthält.

Der Vorgang entspricht den beiden folgenden Gleichungen:

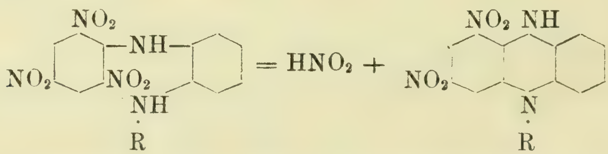


I.



II.

und erinnert an die Synthesen von Azin-Derivaten aus Pikryl-*o*-diaminen[1]), welche mit der Abspaltung einer Nitro-Gruppe als HNO_2 verbunden sind.



und bei Gegenwart von Zinnchlorür und Salzsäure direkt zur Bildung von Azonium-Körpern führen.

Er unterscheidet sich dadurch von der älteren Synthese, daß der eine Azin-Stickstoff von der Nitro-Gruppe geliefert wird und daher nicht abgespalten wird, sondern am Aufbau des Moleküls teilnimmt.

Experimenteller Teil.

2.4-Diamino-naphthophenazin (Formel I, s. oben).

10 g Pikryl-β-naphthylamin, 100 ccm Alkohol, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 51 g krystallisiertes Zinnchlorür wurden solange

---

[1]) B. **26**, 2372 [1893].

rückfließend zum Sieden erhitzt, bis eine dunkelgrüne Lösung entstanden war; dann wurde mit Wasser verdünnt und mit festem Kochsalz das grüne Zinndoppelsalz ausgesalzen. Dieses wurde abgesaugt, mit Salzwasser und dann mit reinem Wasser gewaschen, in Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Man erhält so einen mit Zinnsäurehydrat und dunklen Nebenprodukten verunreinigten flockigen Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zuerst auf dem Tonteller und schließlich in gelinder Wärme getrocknet wurde. Durch Auskochen mit Nitrobenzol geht das Azin-Derivat in Lösung und krystallisiert aus dem roten Filtrat in ziegelroten, atlasglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug 2—3 g aus 10 g Nitrokörper. Die Krystalle enthalten Zinn in sehr fester Bindung, welches sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol nicht entfernen läßt.

Die Darstellung der reinen Base gelang jedoch ohne Schwierigkeit durch Erwärmen des nachstehend beschriebenen Acetyl-Derivates mit 60—80-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Verseifung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Umkrystallisieren des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlages aus siedendem Nitrobenzol. Man erhielt so rote, atlasglänzende, blättrige Krystalle, welche gegen 320° unter partieller Zersetzung sublimieren, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther sehr wenig mit gelblich roter Farbe löslich, ziemlich gut in kochendem Nitrobenzol löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlich-orangerot und geht durch stufenweises Verdünnen mit Wasser über fuchsinrot in schmutziggrün über, indem sich das dunkelgrüne einsäurige Sulfat fast völlig ausscheidet. Zur Analyse wurde der Körper bei 110—120° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_4$. Ber. C 73.84, H 4.61, N 21.54.
Gef. » 73.51, » 4.97, » 21.70.

Zur Darstellung des Diacetyl-Derivates erhitzt man die oben erwähnte zinnhaltige Base mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat bis zum Farbenumschlag in Gelb auf dem Wasserbade, zersetzt mit Wasser, filtriert, trocknet und krystallisiert aus kochendem Diphenylamin, welches die Verbindung unter Zurücklassung von Zinnoxyd mit goldgelber Farbe gut löst. Das erstarrte Filtrat wird mit Alkohol ausgezogen, der ungelöste Anteil mit Alkohol ausgekocht, filtriert und getrocknet. Man erhält so große, goldglänzende, strohgelbe Krystallblätter, welche gegen 340° unter teilweiser Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sehr wenig mit gelber Farbe, gut in siedendem Nitrobenzol und noch besser in Diphenylamin löslich sind. Die schmutzig-rotviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz schnell verseift. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 69.77, H 4.65.
Gef. » 70.17, » 5.18.

Versetzt man die heiße Lösung der Verbindung in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat, so tritt keine Addition am Azin-Stickstoff ein. Es entsteht nicht einmal spurenweise die Azonium-Verbindung. Die Ursache ist wohl ohne Zweifel sterische Beeinflussung; wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

1.3-Diamino-naphthophenazin (Formel II, S. 2618).

Wenn man Pikryl-α-naphthylamin in der beim β-Derivat beschriebenen Art und Weise mit Zinnchlorür behandelt und die getrocknete, unreine Azin-Base mit Nitrobenzol oder auch mit Xylol auskocht, so erhält man, ganz wie bei dem Isomeren, eine zinnhaltige Verbindung in undeutlichen, dunkelroten Krystallkörnern. In reinem Zustande stellt man sie durch Verseifen ihrer Acetyl-Verbindung und Umkrystallisieren aus Xylol dar. Die erhaltenen dunkelroten, körnigen Kryställchen sublimieren unter Zersetzung bei 290—300°; sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform nicht unbeträchtlich mit orangeroter Farbe, in kochendem Xylol und Nitrobenzol ziemlich gut mit roter Farbe löslich. Die braunrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure geht durch stufenweisen Zusatz von Wasser über bordeauxrot in schmutziggrün über, indem das einsäurige Sulfat ausfällt. Zur Analyse wurde die Base bei 120° getrocknet.

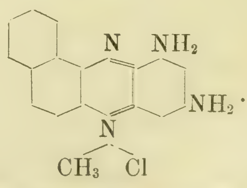
$C_{16}H_{12}N_4$. Ber. C 73.84, H 4.61.
Gef. » 73.43, » 4.94.

Die Ausbeute war bedeutend geringer als diejenige des isomeren Körpers und betrug etwa ½—1 g ausgehend von 10 g Pikryl Derivat.

Das Diacetyl-Derivat wurde nach der beim Isomeren beschriebenen Methode zinnfrei erhalten und zur völligen Reinigung aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert. Es bildet kleine, gelbe Nadeln, welche bei 320° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol ziemlich gut mit gelber Farbe und deutlicher, grüner Fluorescenz löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen in bordeauxrot übergeht, indem Verseifung eintritt. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

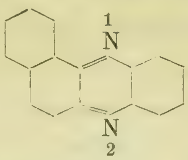
$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.05.

1.3-Diamino-methyl-naphthophenazonium-Salze,



Während, wie bereits weiter vorn erwähnt, das Diacetyl-Derivat des 2.4-Diaminonaphthophenazins zur Aufnahme von Methylsulfat nicht

fähig ist, addiert die 1.3-Verbindung dasselbe ganz leicht in Nitrobenzol-Lösung unter Bildung der entsprechenden Azonium-Verbindung. Diese Tatsachen werden verständlich, wenn man sich daran erinnert, daß im Naphthophenazin nur der mit 2 bezeichnete Azin-Stickstoff



Methylhalogen oder -sulfat anlagert; der andere ist offenbar durch die Besetzung der einen *ortho*-Stelle durch den zweiten Benzolkern des Naphthalins sterisch behindert. Nimmt man nun an, daß eine Acetamino-Gruppe an entsprechender Stelle denselben Einfluß ausüben kann, so sieht man ein, daß dann im 2.4-Diacetamino-naphthophenazin überhaupt keine Addition mehr stattfinden wird, während das 1.3-Derivat ebenso additionsfähig sein wird, wie Naphthophenazin.

1 g Diacetyl-Derivat wurde in der eben ausreichenden Menge Nitrobenzol siedend gelöst, nach dem Abkühlen auf 150° mit einigen Tropfen Dimethylsulfat versetzt und während einiger Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen fiel durch Äther das Additionsprodukt aus. Es wurde in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, zur Verseifung einige Zeit gekocht und nach Abstumpfen der freien Säure mit Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag wurde durch Umlösen aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in feinen, dunkelroten Nadeln krystallisiert erhalten. Die wäßrige Lösung ist dichroitisch, in dicken Schichten schmutzig-rot, in dünnen olivengrün. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig-bordeauxroter Farbe, welche auf Wasserzusatz über violettrot nach olivenbraun verändert wird.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen Lösung des Chlorids als feinkrystallinischer, grauschwarzer Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{17}H_{15}N_4Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 42.58, H 3 13, Pt 20.35.

Gef. » 42.52, » 3.26, » 20.41.

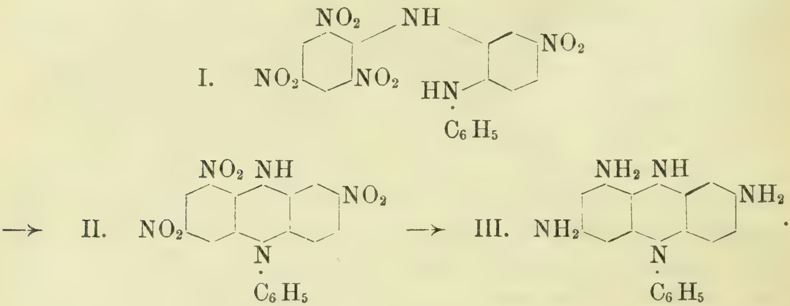
Mülhausen i. Els., 25. Juni 1910. Chemie-Schule.

339. F. Kehrmann und José Riera y Punti: Über ein Isomeres des Aposafranins und das dritte Isomere des Phenosafranins.

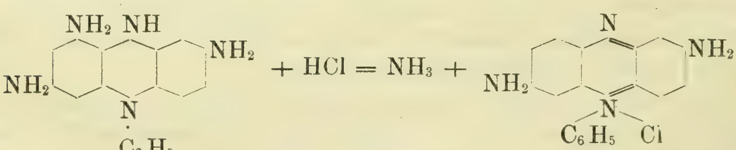
(Eingegangen am 9. August 1911.)

Theoretischer Teil.

Pikryl-phenyl-nitro-*o*-phenylendiamin (Formel I) wird durch alkoholische Natronlauge unter Abspaltung von NO_2H zu Trinitro-phenyl-dihydrophenazin (Formel II), welches durch Zinnchlorür und Salzsäure in das entsprechende Triamin (Formel III) übergeht.



Letzteres verliert durch kurzes Erwärmen in schwach alkoholischer Lösung Ammoniak und verwandelt sich in ein neues Isomeres des Phenosafranins, das 2.6-Diamino-phenyl-phenazonium, dessen einsäurige Salze (Formel IV) violettblaue wäßrige Lösungen geben.



IV.

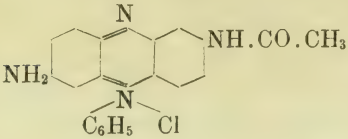
Der Vorgang ist der Synthese des Aposafranins aus Pikryl-phenyl-*o*-phenylendiamin [1]) völlig analog.

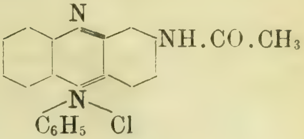
Das neue Iso-phenosafranin wird durch kaltes Essigsäureanhydrid in ein Monoacetyl-Derivat (Formel V) übergeführt. Die nicht acetylierte Amino-Gruppe läßt sich in ihm durch Wasserstoff ersetzen und es resultiert das Acetyl-Derivat eines Isomeren des Aposafranins, das

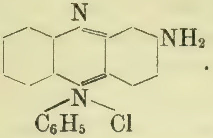
---

[1]) B. **33**, 3078 [1900].

2-Acetamino-phenyl-phenazonium, dessen Salze braunrot sind und durch Verseifen die schmutzig blauen, sehr unbeständigen Salze des Iso-aposafranins selbst liefern (Formel VII und VIII).

V. 

VI. 

VII. 

Experimenteller Teil.

Tetranitro-2.4.6.5'-Phenylamino-2'-Diphenylamin, Formel I, S. 2622,

wird durch Erwärmen gleicher Moleküle Pikrylchlorid und 4-Nitro-2-aminodiphenylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Vor Beendigung der Einwirkung setzt man 1 Molekül Natriumacetat hinzu, erwärmt noch einige Minuten zum Sieden, kühlt dann ab, filtriert und wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser. Der Körper bildet braungelbe, in Alkohol wenig, in Wasser unlösliche Krystalle, welche sich oberhalb 174° dunkelfärben und zersetzen. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

$C_{18}H_{12}N_6O_8$. Ber. N 19.09. Gef. N 18.80.

1.3.7-Trinitro-10-phenyl-dihydrophenazin, Formel II, S. 2622.

Zur alkoholischen Suspension des beschriebenen Diphenylamin-Derivates setzt man tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Natronlauge. Die zuerst entstehende dunkelrote Lösung wird bald schmutzig violett und erstarrt zum Krystallbrei des Natriumsalzes des Kondensations-Produkts. Man saugt nach 2 Stunden ab, erhitzt den Niederschlag mit Wasser zum Sieden, saugt nochmals ab, trocknet und krystallisiert zur Analyse einen Teil aus Nitrobenzol um. Die so erhaltenen schwarzvioletten Nädelchen zersetzen sich oberhalb 265°, sind in Alkohol und Wasser unlöslich, löslich mit violetter Farbe in heißer alkoholischer Natronlauge.

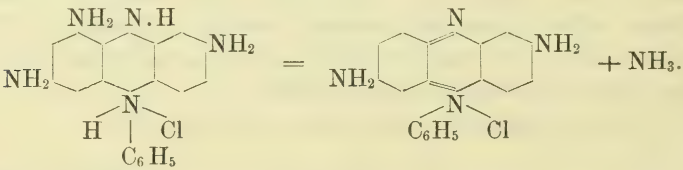
$C_{18}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 54.96, H 2.79, N 17.81.
Gef. » 55.16, » 3.12, » 17.06.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe; auf Wasserzusatz entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag.

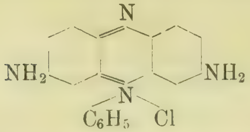
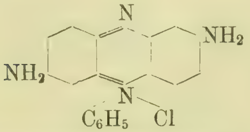
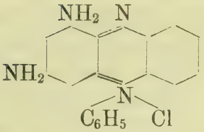
Salze des 2.6-Diamino-phenyl-phenazoniums, Formel IV, S. 2622.

Der letztbeschriebene Körper wird in der 10-fachen Menge Eisessig suspendiert, mit etwas mehr als der zur vollständigen Reduktion der Nitro-Gruppen notwendigen Quantität Zinnchlorür und der nötigen Salzsäure versetzt und etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erhaltene grünliche Lösung erstarrt während des Erkaltens zu einem Brei goldglänzender, gelber Krystalle eines Zinndoppelsalzes des Triamino-phenyl-dihydrophenazins, welches nach einigen Stunden abgesaugt und mit 20-prozentiger Salzsäure etwas gewaschen wird.

Zur Verwandlung in das neue Isomere des Phenosafranins löst man je 5 g in je 1 l Wasser und neutralisiert vorsichtig mit Natriumbicarbonat, wodurch Zinnhydroxyd ausfällt, welches man abfiltriert und mit Wasser wäscht. Das grünlichgelbe Filtrat wird nun auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis es rein dunkelblau geworden ist, wozu 1—2 Stunden erforderlich sind. Durch Aussalzen mit Kochsalz erhält man dann das Chlorid des neuen Farbstoffs in Gestalt bronzeglänzender, schwarzvioletter Krystalle. Seine Entstehung entspricht folgender Gleichung:



Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von ganz wenig Salzsäure kann man das Chlorid in größeren prismatischen Krystallen erhalten, welche die folgenden Eigenschaften besitzen. Sie sind in Wasser leicht mit violettstichig-blauer, in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich; durch wenig Mineralsäure schlägt die Farbe nach fuchsinrot um unter Bildung eines zweisäurigen Salzes. Schwach rauchende Schwefelsäure löst mit brauner, gewöhnliche konzentrierte mit rein grünblauer Farbe, welche auf genügenden Wasserzusatz in fuchsinrot und durch Neutralisieren in violettblau übergeht. Es existieren demnach, wie beim Phenosafranin 4 Salzreihen. Interessant ist, daß die Farben-Folge beim Ansäuern der wäßrigen Lösungen der beiden Farbsalze teilweise die entgegengesetzte ist. In der nachfolgenden kleinen Übersicht sind diese Reaktionen unter Hinzuziehung des früher beschriebenen grünen Iso-safranins zusammengestellt.

Farbstoff	in Wasser	in verdünnter Salzsäure	in konzentrierter Schwefelsäure	in rauchender Schwefelsäure
	rot	blau	grün	braunrot
	blau	rot	grün	braunrot
	grün	rot	grüngelb	braungelb

Tannierte Baumwolle wird von dem neuen Isosafranin trüb grünlichblau angefärbt, die Färbung ist säureempfindlich und wird schon durch verdünnte Salzsäure in ein reines Rot umgewandelt. Durch Waschen erscheint wieder die blaue Farbe. Alkalien und Seife sind ohne Einfluß auf letztere.

In verdünnten Lösungen der neutralen violettblauen Salze erzeugt Natronlauge keine Änderung, konzentrierte werden flockig blau gefällt. Äther löst teilweise mit violetter Farbe.

Das Chloroplatinat ist ein in Wasser unlöslicher, schwarzvioletter, krystallinischer Niederschlag. Er wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{18}H_{15}N_4)_2PtCl_6$. Ber. C 43.99, H 3.05, N 11.40, Pt 19.75.
Gef. » 43.96, » 3.33, » 11.28, » 19.64.

Monacetyl-Derivat, Formel V, S. 2623.

Läßt man das feingepulverte Chlorid, mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid gemischt, über Nacht stehen, so schlägt die anfangs tiefblaue Farbe der Mischung in rotviolett um. Man verdünnt mit viel Wasser, erhitzt bis zur Lösung, filtriert und versetzt mit etwas Kochsalzlösung, wodurch das Chlorid des Monacetylderivats fast völlig in rotbraunen Nädelchen auskrystallisiert. Sie sind in kaltem Wasser nicht leicht, gut in siedendem mit violetter Farbe löslich. Tannierte Baumwolle wird trüb violett gefärbt. Englische Schwefelsäure

löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Eis in rotviolett übergeht und durch Neutralisieren so bleibt. Rauchende Säure löst gelblichrot.

Die oben gegebene Konstitutionsformel folgt daraus, daß durch Entazotieren und Verseifen nicht Aposafranin, sondern ein Isomeres desselben entsteht (vergl. weiter unten).

Das Chlorplatinat bildet ein in Wasser unlösliches, dunkelbraunes, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{20}H_{17}N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.29. Gef. Pt 17.92.

Diacetyl-Derivat, 

,

entsteht durch einstündiges Erwärmen der vorigen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Man verdünnt mit viel Wasser, erhitzt zum Sieden, filtriert, fällt mit etwas Kochsalzlösung, krystallisiert einmal aus siedendem Wasser und schließlich aus Methylalkohol um. Braunrote, etwas bronzeglänzende Krystallkörner, welche sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich gut mit ponceauroter Farbe auflösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist dichroitisch, in dünner Schicht olivengrün, in dickerer purpurrot, auf Zusatz von Eis ponceaurot. Rauchende Säure löst hellbraunrot. Tannierte Baumwolle wird trüb violettrot angefärbt.

Das Chloroplatinat fällt als in Wasser fast unlöslicher, hellbraunroter, messingglänzender, krystallinischer Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{19}N_4O_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.95. Gef. Pt 16.61.

Iso-aposafranin-Salze, Formel VII, S. 2623.

Das Chlorür des weiter vorn beschriebenen Monacetyl-iso-safranins wird in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 3 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser unter Eiskühlung gelöst und die dunkelgrüne Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer nicht zu konzentrierten Natriumnitrit-Lösung (1 : 10) diazotiert, wobei die grüne Farbe in gelblichrot umschlägt. Man gießt nun in das doppelte Volumen kalten Alkohol, läßt 1/4 Stunde stehen, verdünnt mit Eis, entfernt den Alkohol durch Abblasen mittels des Gebläses, sättigt mit festem Kochsalz und scheidet durch Zusatz von Eisenchlorid das Eisendoppelsalz des Acetyl-iso-aposafranins aus. Der braune Niederschlag wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung gründlich gewaschen, in lauwarmem Wasser gelöst, filtriert, mit Natriumacetat-Lösung ver-

setzt und mit festem Natriumnitrat ausgesalzen. Das als rotbraunes krystallinisches Pulver ausgefallene Nitrat krystallisiert aus heißem Methylalkohol in kompakten braunschwarzen Krystallen, welche, zerrieben, ein rotbraunes Pulver geben und sich in Wasser mit gelblich braunroter Farbe lösen. Die sehr verdünnte Lösung schmeckt schwach bitter und bewirkt nach wenigen Augenblicken ein heftiges Kratzen im Schlund. Ätznatron färbt zuerst bordeauxrot, dann tritt rasch Verfärbung und Bildung eines Niederschlags ein. Das in bekannter Weise dargestellte Platin-Doppelsalz scheidet sich in deutlichen braunroten Kryställchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{20}H_{16}N_3OCl)_2, PtCl_4$. Ber. C 46.33, H 3.08, N 8.11, Pt 18.82.
Gef. » 46.20, » 3.05, » 8.30, » 18.63.

Die blutrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Eiszusatz etwas heller und bleibt nach dem Neutralisieren unverändert.

Um aus dem vorstehend beschriebenen Acetyl-Derivat die Acetyl-Gruppe zu entfernen, säuert man die mit einigen Tropfen Alkohol versetzte wäßrige Lösung des Nitrats mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die anfangs rotbraune Farbe in Grün umgeschlagen ist und diese Farbe auch nach fortgesetztem Erwärmen unverändert bleibt. Auf Zusatz von genügend Natriumacetat schlägt dann die Farbe in ein trübes Blauviolett um, und Sättigen mit festem Kochsalz bewirkt Ausscheidung des Chlorids als fast schwarz aussehendes, krystallinisches Pulver. Leider ist dieses Salz in Lösung sehr unbeständig, so daß seine Reinigung nicht durchführbar war.

Das Platin-Doppelsalz läßt sich indessen ganz gut darstellen, wenn man den kalt bereiteten, wäßrigen Auszug des ausgesalzenen Chlorids mit Platinchlorwasserstoff versetzt. Es fällt in Gestalt eines schwarzen, krystallinischen Pulvers aus, das in Wasser etwas mit violetter Farbe löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 110—120° getrocknet.

$(C_{18}H_{14}N_3Cl)_2, PtCl_4$. Ber. Pt 20.48. Gef. Pt 20.24.

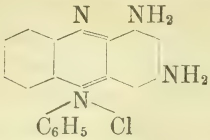
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz mit olivengrüner Farbe, welche mit Wasser reiner grün, durch Neutralisieren violett wird. Erwärmt man die violette wäßrige Lösung des Chlorids oder läßt längere Zeit stehen, so tritt Entfärbung unter Bildung eines Niederschlags ein. Wahrscheinlich entsteht hierbei ein Amino-aposafranon.

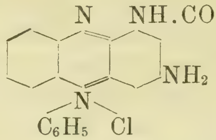
Mülhausen i. Els., Juli 1910, Chemie-Schule.

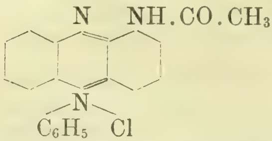
340. F. Kehrmann und A. Masslenikoff: Über ein drittes Isomeres des Aposafranins.

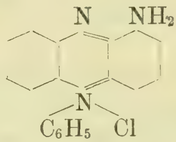
(Eingegangen am 9. August 1911.)

Behandelt man das früher beschriebene grüne Iso-phenosafranin (Formel I) mit kaltem Essigsäureanhydrit, so wird die in 1 befindliche

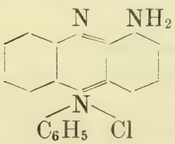
I. 

II. 

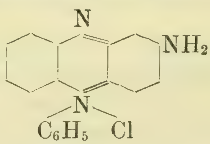
III. 

IV. 

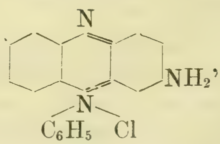
Amino-Gruppe acetyliert, und man erhält ein fuchsinrotes Mono-acetyl-Derivat (Formel II). Aus diesem läßt sich die andere Amino-Gruppe, welche in 3 steht, durch Entazotieren entfernen. Das resultierende Acetyl-isoaposafranin (Formel III) liefert durch Verseifen das neue Isomere (Formel IV), welches im Gegensatz zu dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, dem 2-Amino-phenyl-phenazonium, recht beständig und ziemlich klar grünlichblau gefärbt ist. Es sind demnach jetzt die folgenden drei sich vom Phenyl-phenazonium ableitenden Monomine bekannt:



grünblau (Kehrmann und Masslenikoff)



violett (Kehrmann und Riera y Punti[1]))



fuchsinrot (Nietzki und Otto[2]))

so daß nur noch eines der vier möglichen, im Phenazin-Kern substituierten Isomeren fehlt.

Experimenteller Teil.

1-Acetamino-3-amino-phenyl-phenazonium-Salze (siehe Formel II der Einleitung).

Je 5 g grünes Iso-phenosafraninchlorid[3]) werden gut zerrieben, mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig vermischt und

---

[1]) Siehe vorhergehende Mitteilung. [2]) B. **21**, 1590 [1888].

[3]) B. **33**, 3074 [1900].

mehrere Tage unter zeitweisem Schütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe sich in Wasser mit rein violettroter Farbe löst.

Das früher beschriebene Diacetyl-Derivat scheint hierbei nicht zu entstehen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind braunrote, stark kupferglänzende Blättchen. Nach dem Absaugen, Waschen mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther sind sie zur Verarbeitung genügend rein; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man das Chlorid in gestreckten, bronzeglänzenden, blättrigen Krystallen, welche in Wasser und in verdünntem Alkohol mit violettroter Farbe ziemlich löslich sind. Die wäßrige Lösung wird durch wenig Salzsäure, Kochsalz oder Schwefelsäure sehr vollständig ausgesalzen. Natriumacetat, Ammoniumcarbonat, Ammoniak und Natriumcarbonat verändern die verdünnte wäßrige Lösung nicht, da Äther beim Schütteln damit farblos bleibt; dagegen geht nach Zusatz von Ätznatron die Base mit Purpurfarbe in den Äther und wird demselben durch Schütteln mit Salmiaklösung unter Rückbildung des Chlorids entzogen. Englische Schwefelsäure löst mit grünlichgelber Farbe, welche durch vorsichtiges Verdünnen mit Eis über gelblichrot in violettrot übergeht[1]).

Das Platin-Doppelsalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildet ein dunkelviolettes, bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver und ist in Wasser unlöslich. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{20}H_{17}N_4OCl)_2, PtCl_4$. Ber. Pt 18.29, N 10.50.
Gef. » 17.75, » 10.29.

Das Bichromat gleicht dem Platin-Doppelsalz. Bei 110° getrocknet.

$(C_{20}H_{17}N_4O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 17.37. Gef. Br_2O_3 17.42.

Das Aurochlorat, unlösliches, feinkrystallinisches Pulver. Bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{17}N_4Cl, AuCl_3$. Ber. Au 29.49. Gef. Au 29.57.

Das Jodid, durch Fällen der wäßrigen Chlorid-Lösung mit Jodkalium erhalten, bildet einen dunkelvioletten, mikrokrystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

1-Amino-phenyl-phenazonium-Salze (siehe Formel IV der Einleitung).

Je 2 g Chlorid des Monacetyl-isophenosafranins werden in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser unter Kühlung mit Eiswasser gelöst und diese Lösung tropfenweise, ebenfalls unter Eiskühlung, mit etwas

[1]) Ob das Salz mit dem früher auf andere Weise dargestellten (vergl. B. 33, 3077 [1900]) identisch ist, ist noch nicht untersucht worden, aber wahrscheinlich.

mehr als 1 Mol.-Gew. in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Die Farbe verändert sich hierbei wenig und wird etwas blaustichiger. Nach beendeter Diazotierung gießt man in dünnem Strahl in die doppelte Menge eiskalten Alkohol und läßt 1/2 Stunde stehen, nach welcher Zeit die Stickstoff-Entwicklung zu Ende ist. Hierauf verdünnt man mit dem doppelten Volumen Eis und überläßt das Gemisch in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur während 24 Stunden sich selbst. Der größte Teil des Alkohols verdunstet, und die Acetamino-Gruppe wird verseift. Man entfernt den Rest des Alkohols durch Abblasen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisiert die Hauptmenge der Schwefelsäure unter Umrühren mit festem Natriumbicarbonat. Der Farbstoff befindet sich zum Teil in der grünlichblauen Lösung, zum Teil in dem ausgefallenen, harzig aussehenden, dunkelgrünen Niederschlag. Man filtriert ab und zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen lauwarmen Wassers aus, so lange sich der Auszug noch deutlich blau färbt. Filtrat und Auszüge werden vereinigt und mit soviel konzentrierter wäßriger Natriumnitrat-Lösung versetzt, daß eine deutliche Trübung entsteht. Von dieser wird nach einigen Stunden abfiltriert, das Filtrat nochmals mit Natriumnitrat-Lösung versetzt und gewartet, ob die anfängliche Trübung sich in Krystalle verwandelt. Ist das nach einigen Stunden nicht der Fall, so wird nochmals mit etwas Natriumnitrat versetzt. Sobald Krystalle erscheinen, filtriert man schnell durch dasselbe Filter und salzt das Filtrat durch allmähliches Sättigen mit festem Natriumnitrat völlig aus. Man erhält so eine Quantität von schon ziemlich reinem Iso-aposafranin-Nitrat, während die dunkelgrünen harzigen Ausscheidungen neben einem gelblichgrünen Farbstoff ebenfalls noch davon enthalten. Man zieht diese Ausscheidungen mit kleinen Mengen lauwarmem Wasser aus, vereinigt die Auszüge, filtriert und fällt von neuem fraktioniert mit Natriumnitrat, wodurch man noch eine geringere Menge von krystallisiertem Nitrat erhält. Zur vollkommenen Reinigung führt man dieses am besten in das Bromid über, indem man es zerreibt und wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur mit kleinen Mengen Wasser so oft auszieht, bis fast nichts mehr in Lösung geht. Man filtriert dann und sättigt mit festem Bromnatrium. Das in schwarzgrünen, körnigen, glänzenden Krystallen ausgefallene **Bromid** wird abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Es ist in Wasser ziemlich leicht mit grünlichblauer Farbe, in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünlichgelb; Zusatz von Eis bewirkt zunächst Umschlag in rötlichgelb, dann grün, und nur durch starkes Verdünnen oder teilweises Neutralisieren erscheint wieder die blaue Farbe. Äther nimmt beim Schütteln mit

den neutralen wäßrigen Farbsalzlösungen nichts auf; nach Zusatz von Natriumacetat färbt er sich bläulich, nach Zusatz von Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat dunkelblau, ohne daß die wäßrige Schicht entfärbt wird. Erst Ätznatron bewirkt vollständigen Übergang der blauen Base in den Äther unter Entfärbung der wäßrigen Schicht. Schüttelt man die blaue ätherische Lösung mit wäßriger Salmiaklösung, so entfärbt sich der Äther unter Rückbildung des grünlichblauen Chlorids.

Das Chloroplatinat bildet ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in kochendem beträchtlich lösliches, grünes, krystallinisches Pulver. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

$(C_{18}H_{14}N_3Cl)_2, PtCl_4$. Ber. Pt 20.48, C 45.37, H 2.94.
Gef. » 20.41, » 44.99, » 3.29.

Bichromat, Jodid, Aurochlorat sind in Wasser fast unlösliche, dunkelgrüne, krystallinische Niederschläge.

Das Acetyl-Derivat entsteht als Zwischenprodukt bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des Iso-aposafranins, läßt sich jedoch so nur schwierig isolieren. Leichter gelingt seine Darstellung ausgehend vom gereinigten Bromid des Aminokörpers.

Übergießt man dieses mit Essigsäureanhydrid, so wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während beim Erhitzen Verschmierung eintritt. Fügt man indessen zur kalten Suspension des Salzes in der 5-fachen Menge Acetanhydrid etwas wasserfreies Chlorzink und schüttelt, so tritt sofort Erwärmung ein, indem sich das Bromid mit bordeauxroter Farbe auflöst. Der glatte Verlauf der Acetylierung wird durch Abkühlen begünstigt. Man verdünnt mit der 10-fachen Wassermenge, filtriert, neutralisiert nahezu mit festem Natriumbicarbonat und salzt mit Bromnatrium aus.

Das noch zinkhaltige Bromid wird abgesaugt, in wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtriert und nochmals mit Bromnatrium ausgesalzen. Es bildet dann kleine, schokoladenbraune Kryställchen, die sich in kaltem Wasser leicht mit bordeauxroter Farbe auflösen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dichroitisch, nämlich bei durchfallendem Licht in dünner Schicht grünlichgelb, in etwas dickerer Schicht bräunlichrot. Auf Zusatz von wenig Eis wird die Farbe orangerot, von viel Eis weinrot.

Das Platin-Doppelsalz des Acetyl-Derivats bildet ein dunkelbraunrotes, in Wasser nicht ganz unlösliches, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{20}H_{16}N_3OCl)_2, PtCl_4$. Ber. N 8.11. Gef. N 8.30.

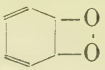
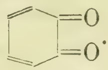
Lausanne, 6. August 1911, Organ. Laborat. d. Universität.

341. F. Kehrmann: Über die beiden Formen des Orthochinons. (Eine Entgegnung.)

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Gelegentlich seiner wichtigen Untersuchungen über Chinoide hat bekanntlich Willstätter das *o*-Chinon dargestellt[1]) und gefunden, daß dasselbe in zwei Formen, einer fast farblosen unbeständigen und einer roten beständigeren existieren kann[2]).

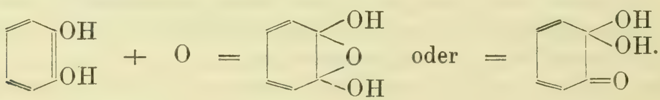
Willstätter und seine Mitarbeiter nehmen als bewiesen an, daß die beiden Formen gleiche prozentische Zusammensetzung haben, desmotrope Modifikationen vorstellen, und daß die farblose das Superoxyd (Formel I), die farbige das Diketon (Formel II) sei.

I.  II. 

Meiner Auffassung nach ist bisher der Beweis, daß beide Formen dieselbe Zusammensetzung haben, nicht erbracht worden.

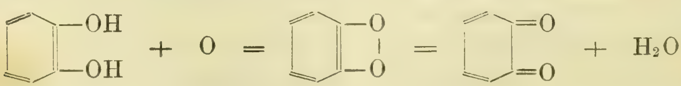
1. Die farblose Form konnte bisher nicht analysiert werden.

2. Die Anwendung wasserfreien Natriumsulfats als Entwässerungsmittel bei der Darstellung schließt die Annahme nicht aus, daß die erste Phase der Oxydation in einer Anlagerung des Sauerstoffs an das Brenzcatechin bestehe, etwa entsprechend der Gleichung:



Danach könnte der farblose Körper ein Hydrat des *o*-Chinons sein. Daß *o*-Chinone und allgemein Polyketone mit *ortho*-Stellung der Carbonyl-Gruppen zur Bildung farbloser oder schwächer farbiger Hydrate neigen, ist genügend bekannt. (Beispiele: Leukonsäure, Rhodizonsäure, Trichinoyl u. a. m.).

3. Nimmt man mit Willstätter an, daß der Oxydationsverlauf durch die Gleichung



ausgedrückt wird, so garantiert nichts dafür, daß das Natriumsulfat mehr Verwandtschaft zum entstehenden Wasser hat als *o*-Chinon in statu nascendi. Auch dann ist also Hydratbildung nicht ausgeschlossen.

---

[1]) Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4744 [1904].

[2]) Willstätter und Müller, B. 41, 2580 [1908].

4. Es ist schließlich, wie ich bereits früher [1]) hervorhob und hier nochmals ausdrücklich wiederhole, nicht undenkbar, daß die farblose Form ein Anlagerungsprodukt des Äthers ist. Mit Willstätter stimme ich nicht in der Ansicht [2]) überein, daß ein solches notwendigerweise tiefer farbig sein müsse, als das rote Chinon. So lange man die Konstitution nicht kennt, kann man über die Farbe a priori gar nichts aussagen.

Ich muß also, auch nach der neuesten Mitteilung Willstätters [3]) dabei beharren, daß die theoretisch bedeutungsvolle Frage, ob die beiden Formen des *o*-Chinons isomer und desmotrop seien, bisher nicht beantwortet ist; insbesondere ist nicht sicher bewiesen, daß die farblose das wahre Superoxyd, die farbige das Diketon sei.

Lausanne, 5. August 1911, Organ. Laborat. d. Universität.

---

342. R. Pschorr und F. Dickhäuser: Über die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls im Morphin, Kodein und in den Methyl-morphimethinen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Die beiden im Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, vorhandenen Hydroxyle weisen verschiedene Funktionen auf. Das eine von ihnen, und zwar das im aromatischen Teil des Moleküls befindliche, bedingt den Phenol-Charakter des Morphins. Das zweite Hydroxyl, das dem hydrierten Teil des Morphins angelagert ist, verleiht diesem die Eigenschaften eines sekundären Alkohols.

Während die Methylierung des Phenolhydroxyls im Morphin unter Bildung von Kodein schon seit langem bekannt ist, wurde die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls bisher noch nicht erzielt, obgleich sie nach manchen Richtungen hin wünschenswert erschien.

Sie erfolgt überraschend leicht, schon in der Kälte, wenn man die Lösung von Morphin in wäßriger Natronlauge ($2^1/_2$ Mol.) mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl schüttelt. Ähnliches gilt auch für die Kodeine und die aus deren Jodmethylaten durch den Hofmannschen Abbau entstehenden Methyl-morphimethine. Da die genannten Basen

---

[1]) Vergl. B. 44, 2174 [1911], Zeile 12 von oben.

[2]) Vergl. B. 44, 2174 [1911], Zeile 14 von oben.

[3]) Willstätter und Fritz Müller, B. 44, 2171 [1911].

tertiärer Natur sind, so findet bei dem Überschuß des Alkylierungsmittels gleichzeitig die Bildung der quaternären Salze statt:

$C_{16}H_{14}O(OH)_2N(CH_3)$ Morphin	$\longrightarrow$	$C_{16}H_{14}O(OCH_3)_2N(CH_3)_2J$ Methyl-kodein-jodmethylat
$C_{16}H_{14}O(OH)(OCH_3)N(CH_3)$ Kodein	$\longrightarrow$	
$C_{16}H_{13}O(OH)N(CH_3)_2(OCH_3)$ Methyl-morphimethin	$\longrightarrow$	$C_{16}H_{13}O(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$ Dimethyl-morphimethin-jodmethylat

Die den Jodmethylaten der Dimethylmorphimethine zu Grunde liegenden tertiären Basen können analog der Umwandlung der Kodeinjodmethylate in die Methylmorphimethine durch den Hofmannschen Abbau aus den Methylkodein-jodmethylaten erhalten werden:

$$C_{16}H_{14}O(OCH_3)_2N(CH_3)_3J \xrightarrow{NaOH} C_{16}H_{13}O(OCH_3)_2N(CH_3)_2$$

Methyl-kodeinjodmethylat — Dimethyl-morphimethin.

Soweit die vorliegende Untersuchung reicht, zeigt es sich, daß diese Methyläther der Methylmorphimethine die gleiche Umlagerungsfähigkeit besitzen wie die Methylmorphimethine selbst. So geht das α-Dimethyl-morphimethin durch alkoholische Kalilauge in β-Dimethyl-morphimethin über[1]).

Von Essigsäureanhydrid wird dagegen der Methyläther des α-Methylmorphimethins im Gegensatz zur Stammsubstanz nicht in ein Phenanthrol und Amin zerlegt. Es erfolgt vielmehr auch durch dieses Reagens die Umlagerung in die β-Verbindung, eine Reaktion, die beim α-Methyl-morphimethin gegenüber der Spaltung in den Hintergrund tritt[2]). Das Ausbleiben der Spaltung, die unter anderem auf der Ablösung des alkoholischen Hydroxyls als Wasser beruht, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß für die Abspaltung des Methoxyls als Methylalkohol in der methylierten Verbindung nicht die gleiche Neigung besteht wie für die Ablösung des alkoholischen Hydroxyls als Wasser im α-Methyl-morphimethin. Es steht zu erwarten, daß die erhöhte Stabilität der Methylierungsprodukte in anderen Fällen günstig ausgenutzt werden kann.

Das Jodmethylat des β-Dimethyl-morphimethins erleidet beim Erhitzen mit starkem, alkoholischem Kali den gleichen Zerfall in Morphenol, Äthylen und Trimethylamin wie β-Methyl-morphimethin[3]). Der Umstand, daß nicht auch hier eine größere Beständigkeit der methylierten Verbindung gegenüber der nicht methylierten sich zeigt, läßt sich wohl dadurch erklären, daß die nötigen Versuchsbedingungen

---

[1]) Knorr, B. **35**, 3009 [1902].

[2]) Knorr, B. **22**, 1113 [1889]; **27**, 1144 [1894].

[3]) Vongerichten, B. **33**, 358 [1900]; **34**, 2722 [1901].

zu einer Verseifung des Methoxyls im aromatischen Kern führen und vermutlich auch das Methoxyl im hydrierten Teil des Systems in gleicher Weise verändern.

Wir hoffen, durch geeigneten Abbau der methylierten Produkte zu solchen Phenanthren-Derivaten, in denen das dem alkoholischen Hydroxyl entsprechende Methoxyl noch erhalten blieb, zu gelangen, um damit die Isomerieverhältnisse der Kodeine und der Methylmorphimethine von neuer Seite beleuchten und klären zu können.

Wir bitten, uns die Bearbeitung des Dimethyläthers des Morphins und seiner Derivate für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Im Anschluß an die Ergebnisse der Methylierung in der Morphinreihe, stellten wir einige Versuche an, um zu prüfen, ob unter ähnlichen Bedingungen auch andere Alkohole mit Vorteil methyliert werden können.

Beim Tropin versagte die Reaktion, was dadurch bedingt sein dürfte, daß hier der basische Charakter des Piperidinringes, dem das alkoholische Hydroxyl angehört, zu sehr überwiegt.

Mit Ausbeuten von 70 bezw. 50 % der Theorie gelingt die Methylierung beim Benzylalkohol und Zimtalkohol, dagegen werden beim Borneol und bei aliphatischen Alkoholen, wie Isoamylalkohol, nur unzulängliche Resultate erhalten. Die Trennung des Äthers von unverändertem Alkohol konnte in einzelnen Fällen sehr zweckmäßig mit Hilfe der ferrocyanwasserstoffsauren Salze der Äther herbeigeführt werden.

Experimentelles.

(Zum Teil mitbearbeitet von C. D'Avis.)

Methyl-kodein-jodmethylat.

30 g Morphin werden nach Lösen in 150 ccm normaler Natronlauge mit 20 ccm Dimethylsulfat bei 0° bis zum Verschwinden des Dimethylsulfats geschüttelt. Alsdann fügt man noch dreimal nach Klarwerden der Lösung je 10 ccm 10-fachnormale Natronlauge und je 10 ccm Dimethylsulfat hinzu. Nach etwa 4 Stunden ist die Umsetzung beendet. Auf Zusatz von genügend konzentrierter Jodkaliumlösung fällt beim Reiben das Methyl-kodein-jodmethylat krystallinisch aus, das aus 10 Teilen 80-prozentigem Alkohol in Stäbchen krystallisiert, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, schon an der Luft teilweise verwittern und bei 257° (korr.) sich zersetzen. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie. Das Jodmethylat ist in Wasser 1:2 in Methylalkohol 1:8 löslich und schwer löslich in Äthylalkohol.

Analog verläuft die Reaktion auch ausgehend vom Kodein, wobei infolge des bereits vorhandenen Methoxyls entsprechend geringere

Mengen der methylierenden Agenzien benötigt werden. Die gleiche Umsetzung läßt sich auch unter Verwendung von Jodmethyl erzielen, nimmt aber dann längere Zeit in Anspruch.

0.1353 g Sbst.: 0.2604 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.2063 g Sbst.: 0.2063 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1242 g Sbst.: 0.0637 g AgJ. — 0.4643 g Sbst.: 0.0326 g H_2O bei 130° im Vakuum.

$C_{20}H_{26}NO_3J$. Ber. C 52.73, H 5.76, (OCH_3) 13 64, J 27.90, H_2O 7.32.
Gef. » 52.49, » 5.90, » 13.21, » 27.72, » 7.02.

0.1804 g Sbst. drehten in 30 ccm wäßriger Lösung im 2-dm-Rohr 1.29° nach links.

$$[\alpha]_{22}^{D} = -107.2^{\circ}.$$

α-Dimethyl-morphimethin.

Gibt man zu einer zum Sieden erwärmten Lösung von 30 g Methylkodein-jodmethylat in 150 ccm Wasser 45 ccm heißer, ca. 25-prozentiger Natronlauge hinzu, so findet die Abscheidung eines dunkelbraunen Öls statt, die nach etwa 5 Minuten langem Kochen beendet ist. Das Öl setzt sich rasch zu Boden, erstarrt beim Abkühlen in Eis krystallinisch und läßt sich nach Abgießen der überstehenden Lösung durch wiederholtes Waschen mit Eiswasser vom anhaftenden Alkali befreien. Der Rückstand, in 30 ccm Methylalkohol gelöst, krystallisiert, wenn man zur heißen Lösung etwa 25 ccm Wasser zufügt, in glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln aus, die bei 94° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in heißem Petroläther 1:15 löslich sind. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % der Theorie.

0.1853 g Sbst.: 0.4986 g CO_2, 0.1289 g H_2O. — 0.2854 g Sbst.: 0.4035 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{20}H_{25}NO_3$. Ber. C 73.35, H 7.70, OCH_3 18.96.
Gef. » 73.38, » 7.78, » 18.67.

0.6256 g Sbst. drehten in 30 ccm methylalkoholischer Lösung im 2-dm-Rohr 10.506° nach links.

$$[\alpha]_{D}^{24} = -251.9^{\circ}.$$

Das Jodmethylat des α-Dimethyl-morphimethins bildet sich beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Base mit Jodmethyl und stellt nach dem Umkrystallisieren aus 10 Tln. Wasser flache Nadeln vom Zersetzungspunkt 256° (korr.) dar, die sehr schwer (1 : 120) in heißem Alkohol löslich sind.

0.1317 g Sbst.: 0.2587 g CO_2, 0.0729 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 0.0760 g AgJ.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01, J 27.07.
Gef. » 53.57, » 6.19, » 27.20.

0.0780 g Sbst. drehten in 30 ccm wäßriger Lösung im 2-dm-Rohr 0.70° nach links.

$$[\alpha]_{D}^{23} = -134.4^{\circ}.$$

Die Umlagerung von α-Dimethyl-morphimethin in die β-Verbindung gelingt analog der Darstellung von β-Methyl-morphimethin nach Knorr[1]).

α-Dimethyl-morphimethin wird mit 10 Tln. einer 10-prozentigen Kalilauge in 60-prozentigem Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Verjagen des Alkohols äthert man aus. Der Äther-Rückstand bildet ein nicht krystallisierendes Öl, das in alkoholischer Lösung ein gut krystallisierendes Jodmethylat liefert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser (1 : 75) erhält man das β-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat in prismatischen Nadeln, die sich bei 318—320° (korr.) zersetzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie. Die Resultate der optischen Bestimmung schwanken infolge der durch die geringe Löslichkeit bedingten Beobachtungsfehler zwischen + 268.5° und 278.5°. Auch in Methyl- oder Äthylalkohol ist das Jodmethylat sehr schwer löslich.

0.1377 g Sbst.: 0.2721 g CO_2, 0.0767 g H_2O. — 0.1663 g Sbst.: 0.0821 g AgJ.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01, J 27.07.
Gef. » 53.89, » 6.23, » 26.69.

0.0686 g Sbst. bezw. 0.0638 g Sbst. drehten in je 30 ccm wäßriger Lösung im 2-dm-Rohr 1.228° bezw. 1.185° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{22} = +268.5^0 \text{ bezw. } +278.5^0.$$

Die Umlagerung von α- in β-Dimethyl-morphimethin erfolgt auch beim Kochen oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 210°. Zu seiner Isolierung zersetzt man das Anhydrid mit Wasser, macht mit Carbonat alkalisch, äthert aus und entzieht der ätherischen Lösung die Base durch Ausschütteln mit Salzsäure. (Die ausgezogene ätherische Lösung hinterläßt keinen nennenswerten Rückstand, ein Zeichen dafür, daß keine Zerlegung wie beim α-Methyl-morphimethin stattgefunden hat.) Aus der sauren, wäßrigen Lösung scheidet man die Base mit Carbonat ab, nimmt sie mit Äther auf und verwandelt sie in das Jodmethylat. Dieses wird in einer Ausbeute von ca. 60 % der Theorie erhalten, es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem vorbeschriebenen Jodmethylat des β-Dimethyl-morphimethins überein.

0.1463 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0809 g H_2O. — 0.1521 g Sbst.: 0.0757 g AgJ.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01, J 27.07.
Gef. » 53.76, » 6.18, » 26.90.

---

[1]) Knorr und Smiles, B. 35, 3009 [1902].

Methylierung der Methyl-morphimethine.

Sie erfolgt analog der Methylierung des Kodeins, indem man z. B. 2 g der Base in 50 ccm Wasser suspendiert, nach Zusatz von 3 ccm zehnfachnormaler Natronlauge und 5 ccm Dimethylsulfat turbiniert und im Verlauf von 4 Stunden 5 ccm Natronlauge und 5 ccm Dimethylsulfat abwechselnd in kleinen Mengen zugibt. Dabei ist Sorge zu tragen, daß die Masse sich nicht erheblich erwärmt. Bald nach Beginn der Reaktion geht die Base unter Übergang in das Salz des quaternären Methylats in Lösung. Nach Verbrauch des Dimethylsulfats kühlt man gut ab und fügt konzentrierte Jodkaliumlösung hinzu, worauf die Abscheidung des Jodmethylats des Methyläthers erfolgt, das durch Umkrystallisieren aus Wasser bezw. Methylalkohol oder Alkohol gereinigt wird.

Die Jodmethylate des α- sowie des β-Dimethylmorphimethins sind bereits oben im Anschluß an das α-Dimethylmorphimethin erwähnt. Beide Darstellungsweisen liefern identische Produkte.

Führt man die Methylierung des α-Methyl-morphimethins mit Dimethylsulfat in der Wärme aus, so erleidet ein Teil gleichzeitig mit der Methylierung die Umlagerung in die β-Verbindung.

α-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat.

0.1058 g Sbst.: 0.2088 g CO_2, 0.0587 g H_2O.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01.
Gef. » 53.82, » 6.21.

β-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat.

0.1650 g Sbst.: 0.0841 g AgJ.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. J 27.07. Gef. J 27.55.

Das γ-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser (1 : 10) oder Alkohol (1 : 30) schimmernde Blättchen vom Zersetzungspunkt 259° (korr.).

0.1016 g Sbst.: 0.2003 g CO_2, 0.0547 g H_2O. — 0.1196 g Sbst.: 0.0602 g AgJ. — 0.1479 g Sbst.: 0.1406 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01, J 27.07, $(OCH_3)_2$ 13.22.
Gef. » 53.83, » 6.03, » 27.21, » 12.54.

0.1925 g Sbst. drehten in 30 ccm wäßriger Lösung im 2-dm-Rohr 0.18° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 14^0.$$

Das δ-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen vom Zersetzungspunkt 286° (korr.).

0.0439 g Sbst. in 10 ccm wäßriger Lösung drehten im 2-dm-Rohr 1.50° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{28} = + 170.9^0.$$

Das ε-Dimethyl-morphimethin-jodmethylat krystallisiert aus Wasser (1 : 10) in langen Nadeln, aus Alkohol in länglichen Tafeln, die sich bei 277° (korr.) zersetzen.

0.1097 g Sbst.: 0.2164 g CO_2, 0.0571 g H_2O. — 0.1321 g Sbst: 0.0665 g AgJ. — 0.1480 g Sbst.: 0.1436 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.71, H 6.01, J 27.07, $(OCH_3)_2$ 13.22.
Gef. » 53.80, » 5.82, » 27.21, » 12.80.

0.0850 g Sbst. drehten in 30 ccm methylalkoholischer Lösung 1.35° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = - 79.4^0.$$

Die Zerlegung des β-Dimethyl-morphimethin-jodmethylates in Morphenol erfolgt durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 165°. Zur Ausführung der Reaktion, sowie zur Isolierung des Spaltproduktes als Acetyl-morphenol wurden die Vorschriften befolgt, die Vongerichten für die Zerlegung des β-Methyl-morphimethin-jodmethylats gegeben hat[1]).

Das Acetyl-morphenol entsteht mit einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie und krystallisiert in Übereinstimmung mit den Angaben von Vongerichten in Nadeln vom Schmp. 140°.

0.0794 g Sbst.: 0.2240 g CO_2, 0.0310 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_3$. Ber. C 76.78, H 4.03.
Gef. » 76.94, » 4.37.

Anhang. Die Methylierung stickstofffreier Alkohole bei Verwendung wäßriger Natronlauge liefert beim Benzylalkohol und auch beim Zimtalkohol gute Resultate, dagegen in den anderen untersuchten Fällen wie beim tertiären Amylalkohol, Octylalkohol, Borneol, Isoborneol unbefriedigende Ausbeuten.

Der Benzyl-methyl-äther läßt sich in einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie gewinnen, wenn man zu 100 g Benzylalkohol unter starkem Turbinieren innerhalb 6 Stunden 100 ccm 10-fachnormaler Natronlauge und 100 ccm Dimethylsulfat allmählich zutropfen läßt und dafür sorgt, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Sodann wird mit Wasserdampf übergetrieben, der Benzyl-methyl-äther durch Ausäthern isoliert und nach Verdampfen des Äthers mit Ferrocyanwasserstoffsäure nach dem Vorgange A. v. Baeyers[2]) behandelt. Das gut krystallisierende ferrocyanwasserstoffsaure Salz wird von anhaftendem unveränderten Alkohol durch Abpressen auf Ton befreit

---

[1]) B. **34**, 2722 [1901]. [2]) B. **34**, 2687 [1901].

und durch Alkalien zerlegt. In Übereinstimmung mit einem von der Firma Kahlbaum bezogenen Präparat fanden wir den Siedepunkt bei 170—171° [1]) (Thermometer g. i. D.).

0.1142 g Sbst.: 0.3275 g CO_2, 0.0835 g H_2O. — 0.1085 g Sbst.: 0.2035 g AgJ (nach Zeisel.)

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.69, H 8.20, (OCH_3) 25.41.
Gef. » 78.21, » 8.18, » 24.75.

Der Cinnamyl-methyl-äther entsteht unter analogen Bedingungen bei 40—50° in einer Ausbeute von etwa 50 % der Theorie. Seine Reinigung konnte, da auch der Alkohol bei Zimmertemperatur fest ist, nicht über das ferrocyanwasserstoffsaure Salz erfolgen und mußte durch wiederholte Fraktionierung erzielt werden. Der Methyläther siedet bei 115° unter 15 mm Druck.

0.1926 g Sbst.: 0.5677 g CO_2, 0.1424 g H_2O. — 0.1129 g Sbst.: 0.1653 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 80.89, H 8.17, (OCH_3) 20 94.
Gef. » 80.39, » 8.27, » 19.32.

---

343. Artur Bygdén: Über einige Tetraalkyl-silicane.

(Eingegangen am 22. Juli 1911.)

Nach Kipping [2]) kann der Siliciumwasserstoff, SiH_4, in Analogie mit dem Methan als Silican bezeichnet werden. Tetraalkylsilicane sind also Siliciumkohlenwasserstoffe, in denen 4 Alkylgruppen an ein Siliciumatom gebunden sind. Dieses entspricht dann einem quartär gebundenen Kohlenstoffatom. Die erste Verbindung dieses Typus, Siliciumtetraäthyl, wurde im Jahre 1863 von Friedel und Crafts [3]) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumtetrachlorid erhalten. In analoger Weise wurden von denselben Forschern im Jahre 1865 Tetramethyl-silican [4]) und 1881 Tetrapropyl-silican [5]) von Pope unter Benutzung der entsprechenden Zinkalkyle dargestellt. Kipping und Lloyd [6]) fanden 1901, daß Tetraäthyl-silican auch durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumtetrachlorid und Äthylbromid nach Art der Wurtzschen Synthese gewonnen werden kann. Es gelang ferner Taurke [7]) im Jahre 1906, Tetraisoamyl-silican in ähnlicher Weise darzustellen.

---

[1]) Beilstein, Sdp. 167—168°.

[2]) P. Ch. S. **21**, 65 [1905]. [3]) A. **127**, 28 [1863].

[4]) A. **136**, 203 [1865]. [5]) B. **14**, 1872 [1881].

[6]) Soc. **79**, 456 [1901]. [7]) B. **38**, 1663 [1905].

Andere als die oben erwähnten Produkte von der Zusammensetzung SiR_4 (R = Alkyl) sind in der Literatur nicht beschrieben. Im Jahre 1904 zeigte Kipping, daß sich die Grignardsche Synthese zur Substitution von an Silicium gebundenen Halogenatomen gegen Alkyl- oder Arylgruppen sehr gut eignet. In dem vorliegenden Aufsatz beabsichtige ich, Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften einiger nach dieser Methode gewonnener Tetraalkylsilicane mitzuteilen. Einige vorher nicht beschriebene halogenhaltige Zwischenprodukte habe ich ebenfalls synthetisiert; ich will sie im Zusammenhang mit den Tetraalkylverbindungen, die das Endziel dieser Arbeit bilden, besprechen.

Bei Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Siliciumtetrachlorid werden die Chloratome letztgenannter Verbindung sukzessive durch Alkylgruppen ersetzt. Je nach den Proportionen zwischen den reagierenden Stoffen entstehen dabei überwiegend Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylderivate. Das Rohprodukt enthält aber gewöhnlich neben der gewünschten Verbindung größere oder geringere Quantitäten der homologen Substitutionsprodukte. Die Monoderivate vom Typus $RSiCl_3$, in denen R = Äthyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl und *iso*-Amyl ist, gewinnt man in relativ guten Ausbeuten, obgleich mir die Darstellung der Butylverbindungen in ganz reiner Form nicht gelungen ist. Dagegen bietet die Isolierung der Di- und Trialkylsiliciumchloride viel größere Schwierigkeiten. Man erhält diese Verbindungen in schlechten Ausbeuten und trotz mehrmaligem Fraktionieren nur in annähernd reinem Zustande. Besser werden dagegen die Ausbeuten bei den Tetraalkylsilicanen, da hier die Bildung von niederen Substitutionsprodukten durch einen großen Überschuß an Grignardschem Reagens zurückgedrängt werden kann. Der Ersatz der an Silicium gebundenen Halogenatome durch Methylgruppen nach dieser Methode ist früher nur in 3 Fällen geprüft. Kipping und Marsden[1]) haben gezeigt, daß die Chloratome im Phenyl-äthyl-propyl-silicylchlorid, Benzyl-äthyl-propyl-silicylchlorid und Triphenyl-silicylchlorid bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid durch Methylgruppen ersetzt werden. Nach meiner eigenen Erfahrung geht die Substitution der beiden Chloratome im Diäthyl-siliciumdichlorid in gleicher Weise vor sich. Meine ersten Versuche, Tetramethyl- und Trimethyläthylsilican zu erhalten, ergaben indessen im ersten Falle ein negatives Resultat, im letzten nur eine sehr geringe Ausbeute. Dies veranlaßte mich, die Verwendbarkeit des Methylmagnesiumbromids statt des Jodids zu prüfen. Diese Modifikation erwies sich

[1]) Soc. **91**, 221, 729 [1907]; **93**, 210 [1908].

als erfolgreich, sie wurde daher bei sämtlichen späteren Synthesen angewandt. Übrigens ist die Benutzung dieses Reagens ökonomisch vorteilhafter, wenn das Brommethyl nach einer von mir angegebenen Methode [1]) dargestellt wird.

Tetramethyl-silican, $(CH_3)_4Si$.

Friedel und Crafts [2]) erhielten diese Verbindung durch Erhitzen von Zinkmethyl und Siliciumtetrachlorid im geschlossenen Rohr auf 180—200°. Tetramethylsilican wird als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 30—31°, spezifisch leichter als Wasser, beschrieben. Ich habe es nach folgendem Verfahren gewonnen.

30 g Magnesium und 500 ccm absoluter Äther werden in einen 1 l fassenden Kolben gebracht. Dieser wird in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingebettet und mit einem Rückflußkühler verbunden, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalcium-Rohr verschlossen ist. Das Magnesium wird durch Einleiten von gut getrocknetem Brommethylgas in CH_3MgBr übergeführt. Nach beendeter Auflösung des Metalls werden unter fortwährender Kühlung und Schütteln 50 g Siliciumtetrachlorid (Kahlbaum), mit einem gleichen Volumen wasserfreien Äthers vermischt, tropfenweise zugesetzt. Gegen Ende dieser Operation, die etwa 1 Stunde beansprucht, entmischt sich die anfangs homogene Flüssigkeit in 2 Schichten. Die obere ist eine klare Ätherlösung, die untere eine grauschwarze, ölige Flüssigkeit, die bald zu erstarren beginnt und nach mehrstündigem Stehen in eine kompakte Krystallmasse von Chlorbrommagnesium-Ätherat (nach Menschutkins Terminologie [3])) übergeht. Nach 2-stündigem Sieden unter Rückfluß werden die Magnesiumsalze durch vorsichtigen Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst. Um der dabei eintretenden Wärmeentwicklung entgegenzuwirken, ist auch hier starke Kühlung nötig. Die ätherische Schicht wird am besten mit einem Heber von der klaren Salzlösung abgetrennt. Es ist natürlich nicht möglich, den in der Ätherlösung enthaltenen Siliciumkohlenwasserstoff durch Destillation zu isolieren. Um ihn zu trennen, habe ich mir seine Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure zunutze gemacht. Man läßt also die gut abgekühlte Ätherlösung langsam in einen Kolben mit 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die sich ebenfalls in einer Kältemischung befindet, einfließen. Während der Äther unter Bildung von Äthylschwefelsäure in die Schwefelsäure übergeht, scheidet sich eine farblose, darin unlösliche obere Schicht ab. Durch

---

[1]) J. pr. [2] **83**, 421 [1911]. [2]) A. **136**, 203 [1865].

[3]) Z. a. Ch. **49**, 34.

Einsenken des Kolbens in ein Wasserbad und langsame Erwärmung wird diese sehr flüchtige Flüssigkeit unter Benutzung eines gut wirkenden Kühlers in eine eisgekühlte Vorlage, am besten einen Fraktionierkolben, überdestilliert. Um event. mit übergegangenen Äther wegzuschaffen, schüttelt man das Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure und reinigt es schließlich durch fraktionierte Destillation. Die Flüssigkeit siedet zum größten Teil zwischen 25—29°. Aus dieser Portion, die etwa 13.2 g wiegt, wird Tetramethyl-silican in reinem Zustande als eine Hauptfraktion vom Sdp.$_{761.4 mm}$ 26—27° (korr.) erhalten.

0.2418 g Sbst.: 0.4802 g CO_2, 0.2955 g H_2O.

$C_4H_{12}Si$. Ber. C 54.3, H 13.7.

Gef. » 54.2, » 13.6.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer. Heizmittel: Toluol.

0.1029 g Sbst.: 28.1 ccm Luft (19°, 761 mm).

Ber. D = 3.05, M.-V. 88.3.

Gef. » = 3.10, » 89.7.

Der Siedepunkt des gewonnenen Produkts weicht von dem von Friedel und Crafts gefundenen um nicht weniger als 4° ab. Die Ursache dieses Umstandes ist schwer zu finden, da auch die von ihnen angeführten Analysen und die Dampfdichte-Bestimmung gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zeigen. Die Zuverlässigkeit meiner Siedepunktsbestimmung dürfte jedoch ziemlich groß sein, denn es standen mir bei deren Ausführung etwa 14 g Flüssigkeit zur Verfügung. Als Nebenprodukt bei dieser Synthese erhält man eine kleine Menge einer in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Substanz, die unter Abscheidung von Siliciumdioxyd verbrennt. Diese wird dadurch isoliert, daß die Ätherschwefelsäure in kleinen Portionen unter Abkühlung in das doppelte Volumen Wasser gegossen wird. Dabei scheidet sich eine Ätherschicht ab, die nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Destillieren einen Rückstand (etwa 2.5—3 g) gibt, dessen Siedepunkt kontinuierlich von 95—175° steigt. Es scheint hier also kein einheitlicher Körper vorzuliegen.

Trimethyl-äthyl-silican, $(CH_3)_3Si.C_2H_5$.

Diese Verbindung wurde nach der Gleichung: $C_2H_5.SiCl_3 + 3 CH_3.MgBr = C_2H_5.Si(CH_3)_3 + 3 MgClBr$ in folgender Weise erhalten:

53 g (1 Mol.) $C_2H_5.SiCl_3$ (Sdp. 97—103°), nach Kipping[1]) dargestellt, wurden mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt und langsam

[1]) Soc. **91**, 214 [1907].

zu einer Lösung von 3.3 Mol. CH_3MgBr (aus 26 g Mg bereitet) in 500 ccm Äther zugegeben. Nach vollendetem Zusatz, welcher unter Schütteln und Kühlen mit Eis stattfand, entmischte sich die schwarzgraue Flüssigkeit unter schwacher Wärmeentwicklung in 2 Schichten, von welchen die untere bald zu einer krystallinischen Masse von Chlorbrommagnesium-Ätherat erstarrte. Diese wurde nach 2-stündigem Sieden durch allmähliches Zufügen von mit Schwefelsäure versetztem Wasser in Lösung gebracht, die ätherische Schicht von der Salzlösung getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann unter Benutzung eines Dephlegmators mit 2 Kugeln abdestilliert. Die Destillation wurde abgebrochen, als die Temperatur anfing, den Siedepunkt des Äthers zu übersteigen. Der abdestillierte Äther gab nach einer wiederholten Destillation einen höher siedenden Rückstand, der mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Beim Schütteln dieses noch ätherhaltigen Rohprodukts mit konzentrierter Schwefelsäure[1]) blieb eine farblose Flüssigkeit darin ungelöst, deren Gewicht 14.5 g betrug. Sie siedete zwischen 62—70° und wurde durch Fraktionieren gereinigt. Die Hauptfraktion vom Sdp. 62.5—63.5° wog 8.3 g und dürfte die gewünschte Verbindung in reinem Zustande sein. Die Analyse einer Fraktion vom Sdp. $_{756.4\,mm}$ 62.6—63.4° (korr.) ergab:

0.1747 g Sbst.: 0.3754 g CO_2, 0.2164 g H_2O.

$C_5H_{14}Si$. Ber. C 58.6, H 13.8.
Gef. » 58.6, » 13.8.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer (Heizmittel: Toluol).

0.1067 g Sbst.: 25.1 ccm Luft (14.5°, 749 mm).

Ber. D = 3.54, M.-V. 102.3.
Gef. » = 3.58, » 103.5.

Bei einer vorbereitenden Synthese unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid statt -bromid wurden nur 2.4 g Rohprodukt aus 29 g $C_2H_5SiCl_3$ gewonnen.

Tetraalkylsilicane von der empirischen Zusammensetzung: $C_6H_{16}Si$.

Von den drei theoretisch möglichen Siliciumkohlenwasserstoffen mit dieser Zusammensetzung konnte die Synthese der beiden folgenden durchgeführt werden.

Trimethyl-*n*-propyl-silican, $(CH_3)_3Si(n\text{-}C_3H_7)$.

Diese Verbindung wurde nach der Gleichung: $C_3H_7.SiCl_3 + 3\,CH_3.MgBr = C_3H_7.Si(CH_3)_3 + 3\,MgClBr$ erhalten. 50 g (1 Mol.) $n\text{-}C_3H_7.SiCl_3$ vom Sdp. 123—126°, nach Melzer[2]) dargestellt, wurden

---

[1]) Die Schwefelsäure nahm bei dieser, wie bei den folgenden Synthesen von Tetraalkylsilicanen 1—2 g siliciumorganischer Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt auf.

[2]) B. 41, 3390 [1908].

mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und langsam zu einer ätherischen Lösung von 3.3 Mol. CH_3MgBr, aus 22.6 g Mg bereitet, hinzugefügt. Die Reaktion verlief wie bei der Darstellung des Trimethyläthylsilicans, und das Rohprodukt wurde einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil betrug 25.5 g und siedete zwischen 87—90°. Das Gewicht der Hauptfraktion vom $Sdp._{759.8\,mm}$ 89.3—89.6° (korr.) war 13.5 g.

0.1319 g Sbst.: 0.2988 g CO_2, 0.1665 g H_2O.

$C_6H_{16}Si$. Ber. C 61.9, H 13.9.

Gef. » 61.8, » 14.0.

Dimethyl-diäthyl-silican, $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nach folgender Reaktion: $(C_2H_5)_2SiCl_2 + 2CH_3MgJ = (C_2H_5)_2Si(CH_3)_2 + 2MgClJ$. Zu einer Lösung von 2.5 Mol. Methylmagnesiumjodid (aus 9.8 g Magnesium bereitet) in 200 ccm Äther wurde allmählich eine Mischung von 24.5 g (1 Mol.) Diäthylsiliciumdichlorid und dem dreifachen Volumen Äther zugegeben. Das Alkylsiliciumchlorid hatte den Sdp. 125—133° und war nach Martin und Kipping[1]) (Methode I) dargestellt. Eine nur schwache Wärmeentwicklung zeigte das Eintreten der Reaktion an. Erst nach beendetem Zusatz schied sich das Chlorjodmagnesium-Ätherat als ein schweres Öl aus, welches bei mehrstündigem Erhitzen nicht völlig erstarrte. Die Ätherlösung, die in gewöhnlicher Weise von den Magnesiumsalzen getrennt wurde, enthielt eine siliciumorganische Flüssigkeit vom Sdp. 95—110°. Die Hauptmenge (ca. 6 g) siedete nach mehrmaligem Destillieren über Natrium zwischen 95—96°. Eine Analyse des zwischen 95.5—96.0° (korr.) bei 759.8 mm übergegangenen Teiles ergab:

0.1546 g Sbst.: 0.3500 g CO_2, 0.1995 g H_2O.

$C_6H_{16}Si$. Ber. C 61.9, H 13.9.

Gef. » 61.7, » 14.3.

Tetraalkylsiliciane von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{18}Si$.

Sieben isomere Verbindungen sind hier theoretisch möglich. Die Darstellungsweise von zweien derselben ist unten angegeben. Eine dritte konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten.

Trimethyl-*n*-butyl-silican, $(CH_3)_3Si(n\text{-}C_4H_9)$.

Um zu dieser Verbindung zu kommen, kann man von dem vorher nicht bekannten *n*-Butylsiliciumtrichlorid ausgehen.

---

[1]) Soc. **95**, 311 [1909].

Darstellung des n-$C_4H_9.SiCl_3$.

Eine aus 20.5 g[1]) Magnesium, 200 ccm absolutem Äther und 100 g n-Butylbromid (Kahlbaum) erhaltene Lösung von n-C_4H_9MgBr wurde in kleinen Portionen zu einer Mischung von 125 g $SiCl_4$ und 250 ccm absolutem Äther gegeben. Beim ersten Zusatz nahm die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe an und wurde durch Magnesiumsalze getrübt, die sich an den Wänden des Kolbens absetzten. Dieser war in Eiswasser getaucht und wurde nach jeder Zugabe von Grignardschem Reagens kräftig geschüttelt. Die Salze schieden sich teils in fester Form, teils als Öl aus, welches nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ganz zu einer Krystallmasse erstarrt war. Nach 2-stündigem Sieden wurde die braungelbe Ätherlösung abgegossen und die Magnesiumsalze mit absolutem Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde fraktioniert, was, wie bei allen anderen Verbindungen, die an Silicium gebundenes Halogen enthalten, unter sorgfältigem Abschluß von Luftfeuchtigkeit vorgenommen werden muß. Die Hauptmenge des Produkts, 86.5 g, siedete zwischen 147—151°. Die Gewichte niedriger (<147°) und höher (151—235°) siedender Fraktionen betrugen 16 bezw. 21 g. Obgleich die Hauptfraktion also innerhalb eines ziemlich engen Temperaturgebietes übergeht, war es mir nicht möglich, die betreffende Verbindung in ganz reinem Zustande zu erhalten. Eine Chlorbestimmung der reinsten Fraktion vom Sdp. 148.5—149.5° ergab aus 0.2924 g Substanz 0.6512 g AgCl. Ber. Cl 55.50. Gef. Cl 55.10. Das gewonnene Produkt muß indessen ohne Zweifel wesentlich aus n-$C_4H_9.SiCl_3$ bestehen. Es ist eine in feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. bei $\frac{15}{4}$ = 1.169, die durch Einwirkung von Wasser schnell unter Bildung eines weißen, amorphen Körpers, vermutlich n-Butylsiliconsäure, n-$C_4H_9.SiOOH$, hydrolysiert wird.

Darstellung von Trimethyl-n-butyl-silican.

30 g (1 Mol.) n-$C_4H_9SiCl_3$ (Sdp. 148.5—151°), mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 3.2 Mol. CH_3MgBr, aus 12.4 g Magnesium bereitet, getropft. Die Umsetzung verlief ganz wie bei den oben beschriebenen Synthesen dieser Art, und das Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise isoliert. Der in konzentrierter Schwefelsäure ungelöst gebliebene Teil betrug 17.5 g und siedete zwischen 110—118°. Die Analyse der Hauptfraktion (11.4 g) vom $Sdp._{758.9\,mm}$ 115.0—115.2° (korr.) ergab:

0.1553 g Sbst.: 0.3681 g CO_2, 0.1978 g H_2O.

$C_7H_{18}Si$. Ber. C 64.4, H 13.9.
Gef. » 64.6, » 14.2.

---

[1]) Diese Quantität bildet im Verhältnis zu der verwendeten Butylbromid-Menge einen Überschuß von 2.8 g.

Versuch, Trimethyl-isobutyl-silican darzustellen.

Das Ausgangsmaterial bei dieser Synthese war das früher nicht beschriebene Isobutyl-siliciumtrichlorid, $i\text{-}C_4H_9.SiCl_3$.

Diese Verbindung wird ganz analog dem *n*-Butylderivat hergestellt. Aus 116 g $SiCl_4$ und 1 Mol. Isobutylmagnesiumbromid, aus 16.6 g Magnesium bereitet, wurden 99 g Rohprodukt, wovon 79.5 g zwischen 138—143° siedeten, gewonnen. Die Isolierung des *iso*-$C_4H_9SiCl_3$ in reiner Form scheint indessen auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der *n*-Butylverbindung zu stoßen. Die Bestimmungen des Chlorgehaltes der reinsten Fraktionen gaben nur Zahlen um etwa 1 % geringer als die theoretischen.

0.1169 g Sbst. (Sdp. 139.5—140.5°): 0.2578 g AgCl.

Ber. Cl 55.5. Gef. Cl 54.6.

Der größte Teil des gebildeten Produkts dürfte aber ohne Zweifel aus der fraglichen Verbindung bestehen. Sie ist eine in feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. $\frac{15}{4} = 1.161$, die durch Wasser unter Bildung einer zähflüssigen, weißen Masse, wahrscheinlich *iso*-Butylsiliconsäure, *iso*-$C_4H_9.SiOOH$, zersetzt wird.

Beim Versuch, Trimethyl-isobutyl-silican durch Einwirkung von CH_3MgBr auf $i\text{-}C_4H_9SiCl_3$ darzustellen, wurde eine sehr konstant siedende Flüssigkeit vom $Sdp._{758.0\,mm}$ 107.9—108.2° in guter Ausbeute erhalten. Obwohl sie zwar zum größten Teile aus dem genannten Siliciumkohlenwasserstoff bestand, ist doch das Produkt durch einen kohlenstoffreicheren Körper verunreinigt. Eine Analyse gab nämlich einen Kohlenstoffgehalt, der um 0.7 % den berechneten überstieg.

Dimethyl-äthyl-*n*-propyl-silican, $(CH_3)_2Si(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)$.

Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieses Siliciumkohlenwasserstoffs wurde Äthyl-*n*-propyl-siliciumdichlorid verwendet.

Darstellung von $(C_2H_5)(C_3H_7)SiCl_2$.

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder wird ein Chloratom in $C_2H_5SiCl_3$ durch Propyl oder ein Chloratom in $C_3H_7SiCl_3$ durch Äthyl ersetzt. Ich habe die letztgenannte Methode geprüft. Zu 56 g $C_3H_7SiCl_3$ (Sdp. 123—127°), mit 150 ccm absolutem Äther vermischt, wurde eine ätherische Lösung von 1.2 Mol. C_2H_5MgBr (aus 9.2 g Magnesium bereitet) allmählich zugegeben. Der Zusatz wurde unter Kühlen und Schütteln vorgenommen. Die Magnesiumsalze schieden sich als Öl aus, das jedoch bald erstarrte. Nach 3-stündigem Sieden wurde die Ätherlösung von der Salzmasse abgegossen und diese mit Äther aus-

gelaugt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Flüssigkeit wurde fraktioniert und lieferte folgende Schlußfraktionen:

Fraktion 1	. . .	Sdp. 125—152°,	Gewicht 8 g
» 2	. . .	» 152—154°,	» 10 »
» 3	. . .	» 154—156°,	» 8 »
» 4	. . .	» 156—158°,	» 8 »
» 5	. . .	» 158—180°,	» 14 »

Eine Analyse der Fraktion 2 ergab:

0.1131 g Sbst.: 0.1441 g CO_2, 0.0761 g H_2O. — 0.2543 g Sbst.: 0.4183 g AgCl.

$C_5H_{12}Cl_2Si$. Ber. C 35.0, H 7.1, Cl 41.4.
Gef. » 34.7, » 7.5, » 40.7.

In Erwägung der Schwierigkeiten, die die Darstellung von reinen Alkylsiliciumchloriden dieses Typus zu bieten scheint, habe ich auf weitere Versuche, den Reinheitsgrad des erhaltenen Produkts zu erhöhen, verzichtet. Der Hauptbestandteil der Fraktionen 2—4 dürfte mit Bestimmtheit die gewünschte Verbindung sein. Sie ist eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. $^{15}_{4}$ = 1.048, die von Wasser unter Bildung eines Öles, wahrscheinlich Äthyl-propylsilicon, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_3H_7}\!>\!SiO$, hydrolysiert wird.

Darstellung von Dimethyl-äthyl-propyl-silican.

21.3 g $(C_2H_5)(C_3H_7)SiCl_2$ vom Sdp. 152—158°, mit 50 ccm Äther verdünnt, wurden langsam zu einer ätherischen Lösung von 2.3 Mol. CH_3MgBr, aus 7.2 g Magnesium bereitet, zugesetzt. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Reaktionsprodukts wog 13.3 g und siedete zwischen 115—145°. Die Hauptfraktion vom $Sdp._{759.4\,mm}$ 120.0—122.0° (korr.) wurde analysiert.

0.1621 g Sbst.: 0.3836 g CO_2, 0.2059 g H_2O.

$C_7H_{18}Si$. Ber. C 64.4, H 13.9, Si 21.7.
Gef. » 64.5, » 14.1, — .

Tetraalkylsilicane von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{20}Si$.

Achtzehn Strukturisomeren dieser Art sind denkbar. Außer dem bereits bekannten Tetraäthylsilican habe ich zwei neue dargestellt. Es war mir nicht möglich, ein drittes in reiner Form zu erhalten.

Trimethyl-isoamyl-silican, $(CH_3)_3Si(i\text{-}C_5H_{11})$.

Das Ausgangsmaterial bei dieser Synthese war *i*-Amylsiliciumtrichlorid, dessen Darstellung von Melzer[1]) angegeben ist. 30 g

[1]) B. **41**, 3392 [1908].

$C_5H_{11}SiCl_3$ vom Sdp.$_{17\,mm}$ 56.0°, mit 60 ccm Äther verdünnt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 3.2 Mol. CH_3MgBr, aus 11.5 g Magnesium bereitet, hineingetropft. Der in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Teil des Rohprodukts betrug 19 g und gab beim Fraktionieren eine Hauptfraktion vom Sdp.$_{759.4\,mm}$ 131.0—132° (korr.).

0.1706 g Sbst.: 0.4167 g CO_2, 0.2152 g H_2O.

$C_8H_{20}Si$. Ber. C 66.5, H 14.0.
Gef. » 66.6, » 14.0.

Dimethyl-äthyl-isobutyl-silican, $(CH_3)_2Si(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)$.

Das Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieses Siliciumkohlenwasserstoffs war:

Äthyl-isobutyl-siliciumdichlorid, $(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)SiCl_2$.

Wie beim Äthyl-propyl-siliciumdichlorid kann man an zwei Möglichkeiten für die Gewinnung dieser Verbindung denken, die durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$\begin{array}{ll} \text{A.} & C_2H_5.SiCl_3 + i\text{-}C_4H_9MgBr \\ \text{B.} & i\text{-}C_4H_9.SiCl_3 + C_2H_5MgBr \end{array} \Big\} \rightarrow (C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)SiCl_2 + Mg<^{Cl}_{Br}.$$

Ich habe diese beiden Reaktionen geprüft.

A. Eine absolut-ätherische Lösung von 1.2 Mol. $i\text{-}C_4H_9MgBr$, aus 10 g Magnesium bereitet, wurde allmählich zu 55 g $C_2H_5SiCl_3$ (Sdp. 97—103°), mit 200 ccm Äther verdünnt, zugesetzt. Die ausgeschiedenen Magnesiumsalze wurden nach 3-stündigem Sieden von der Ätherlösung getrennt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit folgendem Resultat fraktioniert:

Fraktion 1 . . .	Sdp. 100—170°,	Gewicht	21.5 g
» 2 . . .	» 170—178°,	»	13.2 »
» 3 . . .	» 178—230°,	»	12.0 »

Eine Bestimmung des Chlorgehaltes in Fraktion 2 gab 34.8 %, also einen von dem theoretischen, 38.3 %, sehr abweichenden Wert. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die gewünschte Verbindung den Hauptbestandteil dieser Fraktion bildet.

B. Zu einer Mischung von 50 g $i\text{-}C_4H_9SiCl_3$ vom Sdp. 138—143° und 150 ccm absolutem Äther wurde eine ätherische Lösung von C_2H_5MgBr, aus 7.8 g Magnesium bereitet, in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und 3-stündigem Sieden wurde die Ätherlösung von den auskrystallisierten Magnesiumsalzen abgegossen und diese dreimal mit wasserfreiem Äther ausgelaugt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit wurde in folgende Fraktionen zerteilt:

Fraktion	1 . . .	Sdp.	140—168°,	Gewicht	8.5 g
»	2 . . .	»	168—170°,	»	16.0 »
»	3 . . .	»	170—174°,	»	8.3 »
»	4 . . .	»	174—215°,	»	8.0 »

Eine Analyse der Hauptfraktion Nr. 2 ergab:

0.1434 g Sbst.: 0.2074 g CO_2, 0.1042 g H_2O. — 0.0946 g Sbst.: 0.1426 g AgCl.

$C_6H_{14}Cl_2Si$. Ber. C 38.9, H 7.6, Cl 38.3.
Gef. » 39.4, » 8.1, » 37.3.

Spez. Gewicht der Fraktion 2 bei $\frac{15}{4} = 1.028$.

Die Ausbeute an den Fraktionen, in denen das Äthyl-isobutyl-siliciumdichlorid zweifellos als Hauptbestandteil enthalten ist, ist deutlich nach der Methode B größer als bei A. Die Aussicht, den Körper durch fraktionierte Destillation in reinem Zustande zu erhalten, scheint indessen ganz gering. Die reinsten Fraktionen aus der Synthese B sind also bei der Darstellung von Dimethyl-äthyl-isobutyl-silican verwendet worden.

23 g $(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)SiCl_2$ vom Sdp. 165—174°, mit 50 ccm Äther vermischt, wurden langsam in eine ätherische Lösung von 2.3 Mol. CH_3MgBr, aus 6.9 g Mg bereitet, gebracht. Nach gewöhnlicher Behandlung des Reaktionsproduktes wurden 14.3 g in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Flüssigkeit gewonnen, die zwischen 130—145° siedete. Die Hauptfraktion, 6 g, ging bei 760.0 mm von 137.0—139.0° (korr.) über.

0.1880 g Sbst.: 0.4591 g CO_2, 0.2361 g H_2O.

$C_8H_{20}Si$. Ber. C 66.5, H 14.0.
Gef. » 66.6, » 14.0.

Versuch, Dimethyl-dipropyl-silican darzustellen.

Zwei Versuche, das Dipropyl-siliciumdichlorid zu erhalten, führten nur zu Produkten, aus denen die Verbindung nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Der Chlorgehalt der Hauptfraktionen war stets über 1.5 % geringer als der berechnete. Das durch Einwirkung von CH_3MgBr auf dieses unreine Ausgangsmaterial gewonnene Produkt besteht gewiß hauptsächlich aus Dimethyl-dipropyl-silican. Es siedete ziemlich konstant zwischen 140—142°, enthielt aber eine kohlenstoffreichere Substanz, die den Kohlenstoffgehalt um etwa 0.8 % über den theoretischen erhöhte und durch Destillation nicht weggeschafft werden konnte.

Tetraäthyl-silican, $(C_2H_5)_4Si$.

Äthylmagnesiumbromid im großen Überschuß wurde mit Siliciumtetrachlorid in gewöhnlicher Weise zur Reaktion gebracht, und das Rohprodukt durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gerei-

nigt. Das in guter Ausbeute erhaltene Tetraäthylsilican siedete zum größten Teil zwischen 152.8—153.2° (korr.) bei 758.5 mm (frühere Angaben 153°[1]) bezw. 154—155°[2])), und die Analyse stimmte mit der berechneten Zusammensetzung gut überein. Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei $\frac{0^0}{0^0}$ ergab 0.7802. Die von Ladenburg[3]) bei derselben Temperatur gefundene Zahl 0.8341 muß fehlerhaft sein.

Eigenschaften der Tetraalkyl-silicane.

Die in dieser Mitteilung erwähnten Siliciumkohlenwasserstoffe zeigen alle in äußerer Hinsicht eine große Ähnlichkeit mit den aliphatischen, flüssigen Kohlenwasserstoffen. Sie sind leicht flüchtige Flüssigkeiten mit einem besonderen, an Ligroin oder Petroleum erinnernden Geruche. Gegen mehrere, sonst kräftig wirkende Reagenzien sind sie sehr beständig, sie werden z. B. von konzentrierter Schwefelsäure oder Alkalien nicht nennenswert angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sie erst bei hoher Temperatur. Der Wasserstoff wird durch Chlor schon in der Kälte, durch Brom erst beim Erwärmen substituiert. Alle Tetraalkylsilicane sind leicht entzündlich und verbrennen mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxyd. Mit Luft oder Sauerstoff in Gasform gemischt, explodieren sie beim Erhitzen.

In der folgenden Tabelle sind die Siedepunkte, spezifischen Gewichte bei 15°, spezifischen Volume und Molekularvolume der oben beschriebenen Tetraalkylsilicane zusammengestellt.

Empirische Zusammensetzung	Konstitution	Sdp. (korr.) bei ca. 760 mm	Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$	Spez. Volum bei 15°	Molekularvolum bei 15°
$C_4H_{12}Si$	$(CH_3)_4Si$	26.5°	0.6510	1.5361	135.7
$C_5H_{14}Si$	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$	63.0°	0.6901	1.4491	148.3
$C_6H_{16}Si$	$(CH_3)_3Si(n\text{-}C_3H_7)$	89.5°	0.7063	1.4158	164.7
	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	95.8°	0.7214	1.3862	161.3
$C_7H_{18}Si$	$(CH_3)_3Si(n\text{-}C_4H_9)$	115.1°	0.7227	1.3837	180.4
	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)$	121.0°	0.7347	1.3611	177.4
$C_8H_{20}Si$	$(CH_3)_3Si(i\text{-}C_5H_{11})$	131.5°	0.7322	1.3657	197.2
	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)$	138.0°	0.7463	1.3399	193.5
	$(C_2H_5)_4Si$	153.0°	0.7694	1.2997	187.7

[1]) A. **127**, 28 [1863]. [2]) Soc. **79**, 456 [1901]. [3]) A. **164**, 330 [1872].

Aus der Tabelle geht u. a. hervor, daß die Siedepunkte niedriger liegen und die Molekularvolume bei denjenigen Isomeren größer sind, in denen eine größere Anzahl Methylgruppen direkt an Silicium gebunden ist.

Außer den beiden in der Tabelle aufgeführten Tetraalkylsilicanen, $C_6H_{16}Si$, kennt man noch einen tertiären Siliciumkohlenwasserstoff von der gleichen prozentischen Zusammensetzung, nämlich Triäthylsilican, $(C_2H_5)_3SiH$[1]). Der Siedepunkt desselben liegt bei 107°, also nicht unbedeutend höher als derjenige der isomeren Alkylsilicane mit quartärem Siliciumatom. Dieses Verhältnis stimmt folglich mit dem zwischen tertiären und quartären Kohlenwasserstoffen bestehenden überein. In chemischer Hinsicht weicht das Triäthylsilican von den Isomeren bedeutend ab, was auf der Beweglichkeit des unmittelbar an Silicium gebundenen Wasserstoffatoms beruht.

Von quartären, aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind nur drei, Tetramethyl-, Trimethyl-äthyl- und Dimethyl-diäthyl-methan, bekannt. Die in der Literatur zugänglichen physikalischen Konstanten dieser Verbindungen sind zum Vergleich mit denjenigen analoger Siliciumkohlenwasserstoffe in folgender Tabelle zusammengestellt. Auch der dem Triäthylsilican entsprechende Kohlenwasserstoff ist aufgeführt.

Kohlenwasserstoffe	Siedepunkt	Spez. Gew. bei 0°	Spez. Gew. bei 0°	Siedepunkt	Siliciumkohlenwasserstoffe
$(CH_3)_4C$	9.0°	—	0.6674	26.5°	$Si(CH_3)_4$
$(CH_3)_3C(C_2H_5)$	49.6°	0.6662	0.7042	63.0°	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$
$(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$	86.5°	0.7111	0.7344	95.8°	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$
$(C_2H_5)_3CH$	96.5°	—	0.7510	107.0°	$HSi(C_2H_5)_3$

Es ist meine Absicht, die Tetraalkylsilicane auch in optischer Hinsicht zu untersuchen.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1911.

[1]) A. **164**, 327 [1872].

344. P. Pfeiffer: Zur Kenntnis der Farblacke. I.

[Experimentell bearbeitet von Z. Goldberg und J. Kuntner.]

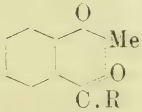
(Eingegangen am 12. August 1911.)

Bekanntlich sind im allgemeinen solche Oxyketone und Oxychinone Beizenfarbstoffe, geben also mit Metallhydroxyden salzartige, auf der Textilfaser haftende Verbindungen, sogenannte Farblacke, welche eine Hydroxylgruppe in *ortho*-Stellung zur Carbonylgruppe enthalten[1]).

Eine theoretische Deutung dieser und verwandter Beizenregeln verdanken wir Tschugaeff[2]) und Werner[3]). Sie betrachten die Farblacke als innere Komplexsalze, indem sie annehmen, daß in einer solchen Verbindung das Metallatom gleichzeitig valenzartig und koordinativ an den organischen Rest gebunden ist. Besonders Werner hat ausführlich gezeigt, daß die wichtigsten Eigenschaften der Farblacke mit dieser Theorie in gutem Einklang stehen, und daß sich auf Grund derselben mit Erfolg neue Klassen von Beizenfarbstoffen ableiten lassen.

Die vorliegende Mitteilung über Farblacke schließt sich eng an die vor kurzem von mir veröffentlichten Arbeiten über Halochromie-Erscheinungen[4]) an. Ich habe mich vor allem bemüht, Farblacke und farblackähnliche Substanzen, von denen ja bisher nur wenige isoliert worden sind, in chemisch reinem Zustand zu erhalten, um so die Zusammensetzung dieser Verbindungen kennen zu lernen und zu sehen, ob auch bei ihnen die Gesetzmäßigkeiten der Halochromie-Erscheinungen Gültigkeit haben.

Es ist mir nun gelungen, Zinnverbindungen der Oxyketone und Oxychinone darzustellen, welche den Farblacken in ihrer Konstitution sehr nahe stehen; sie enthalten die ein- resp. zweiwertigen Radikale $.OSnCl_3$ und $\begin{matrix}.O\\.O\end{matrix}\!>\!SnCl_2$, deren Zinnatome, entsprechend der Tschugaeff-Wernerschen Theorie, koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden sind; ihr allgemeines Konstitutionsschema läßt sich durch die Formel



wiedergeben.

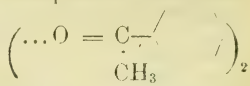
[1]) v. Kostanecki, B. **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1889]; Möhlau und Steimmig, Z. f. Farben- und Textilchemie **3**, 358 [1904].

[2]) J. pr. [2] **75**, 88 [1907]. [3]) B. **31**. 1062 [1908].

[4]) A. **376**, 285 [1910]; **383**, 92 [1911].

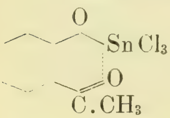
Von diesen Verbindungen[1]) leiten sich die eigentlichen Farblacke der Zinnreihe durch Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen ab; über einen solchen chlorfreien Körper soll weiter unten kurz berichtet werden.

Bemerkt sei noch, daß der Bildung der Zinnlacke[2]), die ja Substitutionsprodukte darstellen, die Bildung reiner Additionsverbindungen vorausgeht, eine Tatsache, welche gerade bei der augenblicklichen Diskussion über das Problem der Waldenschen Umkehrung von gewissem Interesse ist.

Als erstes Oxyketon wurde das *o*-Oxy-acetophenon auf seine Lackbildung hin untersucht. Während nun Acetophenon mit Zinntetrachlorid das normale Additionsprodukt Cl_4Sn 

gibt, erhält man aus seinem *o*-Oxyderivat mit demselben Reagens, unter den gleichen Bedingungen — in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur — ein etwa monomolekulares Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt[3]). Erwärmt man die beiden Komponenten in Benzollösung miteinander, so verschwindet die primäre Anlagerungsverbindung ganz, und es resultiert das reine Substitutionsprodukt $C_6H_4<^{OSnCl_3}_{CO.CH_3}$.

Diese zinnhaltige Verbindung ist als inneres Komplexsalz der Formel:

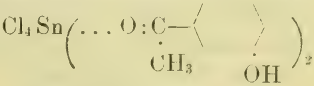


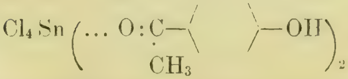
aufzufassen, indem wir annehmen, daß das Zinnatom koordinativ an das Carbonylsauerstoffatom gebunden ist. Für diese Ansicht spricht zunächst, daß die Carbonylverbindungen der verschiedensten Art ganz allgemein die Tendenz haben, sich koordinativ mit Zinnhalogeniden zu vereinigen; das gilt vor allem auch für das Acetophenon, den Grundkörper des *o*-Oxyketons. Ferner ist zu betonen, daß sich unser Substitutionsprodukt durch Salzsäure-Abspaltung aus einer primären Anlagerungsverbindung bildet; in der schon

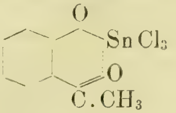
[1]) Und zwar zum Teil von anhydrischen, zum Teil von Hydrat-Formen.

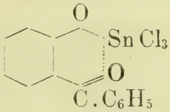
[2]) Es sollen hier der Einfachheit halber auch die chlorhaltigen Zinnsubstitutionsprodukte als Zinnlacke bezeichnet werden.

[3]) Wie ich vor einiger Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Pros gefunden habe (s. dessen Dissertation, Zürich 1910), geben Salicylsäuremethyl- und -äthylester mit Zinntetrachlorid ebenfalls leicht Substitutionsprodukte. Diese Verbindungen finden sich auch in der mir von Hrn. Rosenheim freundlichst übersandten Dissertation seines Mitarbeiters Aron (Berlin 1903) beschrieben, die uns leider unbekannt geblieben war.

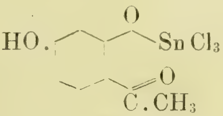
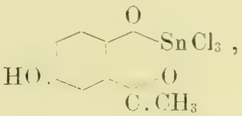
Carbonylsauerstoffatom und Zinnatom koordinativ miteinander verknüpft sind. Der beste Beweis aber für unsere Anschauung ist die Tatsache, daß *m*-Oxyacetophenon und *p*-Oxyacetophenon mit $SnCl_4$ zwar die normalen Anlagerungsverbindungen: 

und  geben[1]), aus denen man aber in siedender Benzollösung, also unter den gleichen Bedingungen, unter denen die $SnCl_3$-Verbindung des *o*-Oxyacetophenons entsteht, keinen Chlorwasserstoff abspalten kann.

Der Körper  ist einer der einfachsten Repräsentanten farblackähnlicher Substanzen; auf seinen Konstitutionstypus lassen sich zahlreiche Farblacke beziehen. Er bildet kleine, schwachgelbliche Kryställchen, die sich durch relativ große Beständigkeit und Schwerlöslichkeit in vielen Lösungsmitteln auszeichnen.

Nah verwandt mit der *o*-Oxyacetophenon-Verbindung ist das Einwirkungsprodukt von Zinntetrachlorid auf *o*-Oxy-benzophenon, dem die Formel:  zukommt; es besteht aus glänzenden, hellgelben Blättchen, die mit $^1/_2$ Mol. Benzol krystallisieren.

Als Oxyderivate unseres Grundsystems sind die Zinnverbindungen des Resacetophenons und Chinacetophenons,

 und ,

zu betrachten, von denen die erstere hellgelbe, durchsichtige, glänzende, kompakte Krystalle, die letztere tiefgelbe, glänzende, mehr oder weniger gut ausgebildete Prismen bildet.

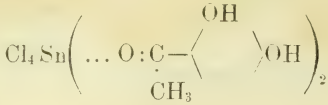
Daß wir bei beiden Körpern, entsprechend der angewandten Formulierung, innere Komplexsalze mit substituierter orthoständiger und nicht etwa meta- resp. paraständiger Hydroxylgruppe vor uns haben, folgt aus der oben erwähnten Tatsache, daß *m*- und *p*-Oxyacetophenon unter den hier allgemein angewandten Bedingungen überhaupt keine Substitutionsprodukte geben.

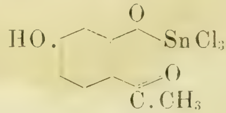
---

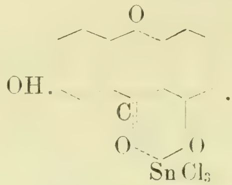
[1]) P. Pfeiffer, A. 383, 141 [1911].

Beim Resacetophenon ließ sich wiederum zeigen, daß der Farblackbildung die Bildung reiner Additionsverbindungen vorausgeht; es konnte als primäres Reaktionsprodukt des Ketons mit Zinntetrachlorid die Verbindung I isoliert werden[1]); dieselbe geht in zweiter Phase (beim Erwärmen) in das Substitutionsprodukt II über.

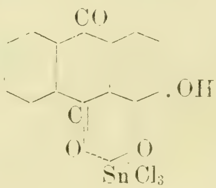
Leicht zugänglich ist auch die Zinnverbindung des Euxanthons. Sie ist orangegelb gefärbt und entspricht der Formel III.

I. 

II. 

III. 

Den aromatischen Dioxyketonen schließen sich in Bezug auf Farblackbildung die Dioxychinone an, von denen bisher am eingehendsten das Alizarin untersucht wurde. Läßt man wasserfreies Zinntetrachlorid auf eine heiße Aufschlämmung von Alizarin in absolutem Benzol einwirken, so bildet sich primär eine grünstichig braune Lösung, aus der sich beim Erwärmen allmählich ein schön violettschwarzes Pulver absetzt. Dasselbe erweist sich nach der Analyse als ein Monosubstitutionsprodukt des Alizarins, dem wir die Formel:



zuschreiben müssen.

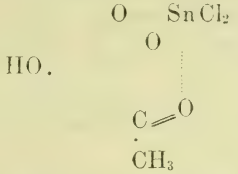
Wie die violettschwarze Farbe unserer Verbindung zeigt, liegt hier der Fall einer ausgesprochenen intramolekularen Halochromie-Erscheinung vor. Ein wesentlicher Anteil an der Entstehung der Farbe kommt der zur koordinativ an das Zinnatom gebundenen Carbonylgruppe metaständigen Hydroxylgruppe zu. denn die Zinnverbindung des *o*-Oxyanthrachinons ist nur rot gefärbt. Diese Beobachtung, daß die metaständige Hydroxylgruppe eine stark auxochrome Wirkung ausübt, steht in Übereinstimmung mit den Resultaten, die

[1]) Allerdings nicht frei von Substitutionsprodukt.

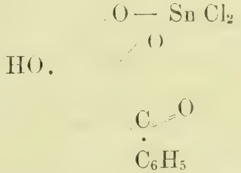
bei der Untersuchung der Halochromie-Erscheinungen der Oxyketone und Oxyaldehyde[1]) erhalten worden sind.

An der Luft nimmt die Alizarin-Verbindung schnell Wasser auf und geht so in ein Hydrat über, dessen Farbe gelborange ist[2]). Von einem solchen orangefarbenen Hydrat leitet sich durch Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen der eigentliche Zinnlack des Alizarins ab. Es ist gelungen, ihn in fast vollständig chlorfreiem Zustand (0.2 % Chlor-Gehalt) durch vorsichtige Hydrolyse der chlorhaltigen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur als leuchtend orangerotes Pulver zu erhalten. Hierüber, wie auch über die farbtechnischen Eigenschaften des Lackes soll demnächst berichtet werden.

An dieser Stelle möge noch kurz auf die Zinnverbindungen zweier Trioxyketone, des Gallacetophenons und Gallobenzophenons (Alizaringelb C und A), eingegangen werden. Sie erweisen sich nach der Analyse als Disubstitutionsprodukte der Ketone, denen die Formeln:



und



zukommen. Die Verbindung des Gallacetophenons ist tiefgelb gefärbt, die des Gallobenzophenons schön orangefarben. Beide Körper addieren Benzol, ohne daß aber ihre Farbe hierdurch wesentlich verändert wird.

Experimentelles[3]).

1. Zinnverbindung des *o*-Oxy-acetophenons, $C_6H_4(OSnCl_3)(CO.CH_3)$.

Das *o*-Oxyacetophenon wurde nach der Vorschrift von Fries und Zahn[4]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenol-

[1]) P. Pfeiffer, A. **383**, 99 [1911].

[2]) Hydratbildung scheint ganz allgemein die Farbtiefe der Verbindungen der Ketone und Aldehyde mit Säuren und Metallsalzen herabzusetzen. Über einen Erklärungsversuch dieser Erscheinung s. P. Pfeiffer, l. c. 117. Daß auch bei rein organischen Ketonen Hydratbildung hypsochrom wirkt, ist ja bekannt.

[3]) Über den Anteil der beiden Mitarbeiter an den einzelnen experimentellen Daten s. ihre Dissertationen. Über die Verbindungen der Anthrachinonreihe soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden.

[4]) B. **43**, 215 [1910].

acetat erhalten. — Zur Darstellung des Zinnlacks gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. *o*-Oxyacetophenon in absolutem Benzol 2 Mol. wasserfreies Zinntetrachlorid und erwärmt dann auf dem Wasserbade unter Abschluß von Feuchtigkeit ca. 2—3 Stunden lang zum Sieden. Zunächst bildet sich beim Zusammengeben der Komponenten eine krystallinische, gelbliche Fällung (Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt), die sich beim Erwärmen wieder auflöst; aus der klar gewordenen Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich der Zinnlack in Form schwach gelblicher Kryställchen aus; sie werden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Körper schmilzt bei ca. 238°. Er ist kaum löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton; ebenso löst er sich nur wenig in kaltem Alkohol und Eisessig; kocht man ihn aber einige Zeit lang mit den letzteren Reagenzien, so tritt Lösung ein (wahrscheinlich unter Zersetzung). Schüttelt man die Krystalle mit Wasser, so behalten sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit; kocht man mit Wasser, so erfolgt Zersetzung. Beim schwachen Erwärmen mit wäßriger Natronlauge bildet sich eine schön gelbe Lösung.

1. 0.1494 g Sbst.: 0.1793 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 0.0536 g SnO_2. — 2. 0.2729 g Sbst.: 0.1129 g SnO_2, 0.3199 g AgCl. — 3. 0.3550 g Sbst.: 0.1484 g SnO_2, 0.4273 g AgCl.

Ber. Sn 33.18, Cl 29.67.
Gef. » 33.01, 32.60, 32.94, » 29.54, 29.98, 29.76.

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Darstellung des Zinnlacks als Zwischenphase ein Gemenge von Additions- und Substitutionsprodukt. Auch bei guter Kühlung gelang es nicht, die primäre Additionsverbindung in reiner Form zu fassen. Die Analyse eines bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Produktes gab folgende Daten:

0.1728 g Sbst.: 0.0570 g SnO_2, 0.1934 g AgCl.

Gef. Sn 25.99, Cl 27.67. Sn:Cl = 1:3.57.

2. Zinnverbindung des *o*-Oxy-benzophenons[1]), $C_6H_4(OSnCl_3)(CO.C_6H_5)$, $^1/_2 C_6H_6$.

Das zur Darstellung des Zinnlacks verwendete *o*-Oxybenzophenon bildete hellgelbe, flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 40°. — Man gibt zu einer heißen Lösung von 0.3 g *o*-Oxybenzophenon in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0.6 g wasserfreiem Zinntetrachlorid und erhitzt dann die klare, gelbe Flüssigkeit ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Abschluß von Feuchtigkeit zum Sieden.

---

[1]) Nach Versuchen von P. Monti.

Es scheiden sich bald schöne, hellgelbe, glänzende Blättchen aus, die mit Benzol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden.

Der Körper ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Benzol, gut löslich mit hellgelber Farbe in kaltem Chloroform. In kaltem Alkohol und kaltem Eisessig löst er sich kaum; hingegen geht er beim Erwärmen mit diesen Reagenzien bald in Lösung (wohl unter Zersetzung). Er läßt sich mit Wasser schütteln und auch kurze Zeit erwärmen, ohne daß eine äußerlich erkennbare Veränderung eintritt; kocht man ihn aber einige Minuten lang mit Wasser, so erfolgt völlige Zersetzung. Der Schmelzpunkt des Lacks liegt bei ca. 250°; er schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit.

0.1052 g Sbst.: 0.0340 g SnO_2, 0.0966 g AgCl.

Ber. Sn 25.79, Cl 22.86.

Gef. » 25.47, » 22.70.

3. Zinnverbindung des Resacetophenons, $C_6H_3(OH)(OSnCl_3)(CO.CH_3)$.

Löst man 1 Mol. Resacetophenon unter schwachem Erwärmen in absolutem Benzol und gibt dann eine Benzollösung von 1.5 Mol. Zinntetrachlorid hinzu, so scheidet sich sofort die Verbindung $SnCl_4, 2C_6H_3(OH)_2(CO.CH_3)$ aus. Erhitzt man nun das Ganze auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden, so geht das primäre Additionsprodukt wieder in Lösung, und es entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich allmählich der Zinnlack in Form schöner, hellgelber, durchsichtiger, glänzender, kompakter Krystalle absetzt. Man wäscht sie mit Benzol und trocknet sie auf Ton neben Chlorcalcium.

Der Körper ist löslich in Pyridin (fast farblos), aber unlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. Kalter Alkohol und kalter Eisessig verändern ihn beim Schütteln nicht; erwärmt man ihn mit diesen Reagenzien, so tritt langsam Lösung ein. Durch siedendes Wasser wird der Körper allmählich zersetzt. Er besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 235° beginnt er zu einer tiefroten Flüssigkeit zu schmelzen, bei ca. 248° ist der größte Teil der Schmelze zusammengeflossen.

Analyse: Die Analysen 1 und 2 beziehen sich auf zwei Substanzproben, die neben Chlorcalcium getrocknet worden sind: die absoluten Zahlenwerte für Sn und Cl sind etwas zu niedrig; die Substanzprobe 3 ist vor der Analyse bei 100—110° zur Gewichtskonstanz erhitzt worden.

1. 0.3010 g Sbst.: 0.1179 g SnO_2. — 2. 0.2497 g Sbst.: 0.0971 g SnO_2, 0.2834 g AgCl. — 3. 0.2156 g Sbst.: 0.0850 g SnO_2, 0.2492 g AgCl.

Ber. Sn 31.61, Cl 28.28.

Gef. » 30.87, 30.65, 31.07, » 28.06, 28.58.

Es sei hier noch die Analyse eines primären Einwirkungsproduktes von Zinntetrachlorid auf Resacetophenon mitgeteilt; wie die Analysendaten zeigen, liegt die Anlagerungsverbindung $SnCl_4, 2C_6H_3(OH)_2.COCH_3$ vor, der aber erhebliche Mengen des Substitutionsproduktes beigemengt sind (die Substanz war vor der Analyse 24 Stunden lang neben Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden.)

0.0806 g Sbst.: 0.0226 g SnO_2, 0.0779 g AgCl.

Ber. Sn 21.06. Cl 25.13.
Gef. » 22.10, » 23.90.

4. Zinnverbindung des Chinacetophenons, $C_6H_3(OH)(OSnCl_3)(CO.CH_3)$.

Man löst 1 Mol. Chinacetophenon, welches durch Sublimation gereinigt worden ist, in viel heißem, absolutem Benzol (es ist relativ schwer löslich) und gibt eine Benzollösung von 1.5 Mol. Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht zunächst eine klare, tiefgelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad (unter Feuchtigkeitsabschluß) schön glänzende, mehr oder weniger gut ausgebildete, tiefgelbe, prismatische Krystalle abscheiden; sie werden mit etwas Benzol gewaschen und neben Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Farbe des Zinnlacks ist tiefer gelb als die des Chinacetophenons. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Er ist leicht löslich in Pyridin; die Farbe der Lösung ist orangestichig gelb. In siedendem Benzol löst er sich etwas mit gelbstichiger Farbe, in Alkohol und Eisessig löst er sich gut (Lösungsfarben hellgelb). Beim Schütteln mit Wasser tritt in einigen Minuten keine Veränderung ein; kocht man mit Wasser, so scheidet sich Zinnsäure ab.

Analyse. Die Analysendaten 1 und 2, die etwas zu niedrig sind, beziehen sich auf zwei Substanzproben, die neben Phosphorpentoxyd getrocknet worden sind. Substanzprobe 3 ist vor der Analyse einige Stunden lang auf 100—110° erhitzt worden.

1. 0.2238 g Sbst.: 0.0878 g SnO_2. — 2. 0.2022 g Sbst.: 0.0788 g SnO_2. — 0.0911 g Sbst.: 0.1008 g AgCl. — 3. 0.1732 g Sbst.: 0.0687 g SnO_2. — 0.2974 g Sbst.: 0.3360 g AgCl.

Ber. Sn 31.61, Cl 28.28.
Gef. » 30.92, 30.72, 31.26, » 27.36, 27.94.

5. Zinnverbindung des Euxanthons (Formel III, S. 2656).

Man löst 1 Mol. reines, aus Benzol umkrystallisiertes Euxanthon (Schmp. 237—238°) in heißem, absolutem Benzol und gibt eine Benzollösung von 2 Mol. Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht eine klare, orangegelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen auf dem Wasser-

bad (unter Feuchtigkeitsabschluß) allmählich kleine, orangegelbe Kryställchen abscheiden. Nach ca. 2 Stunden gießt man die Flüssigkeit ab, kocht die Kryställchen mit etwas Benzol aus und trocknet sie auf Ton neben Phosphorpentoxyd.

Der Körper löst sich mit schön orangegelber Farbe in Pyridin, in Benzol ist er, auch beim Kochen, kaum löslich; mit Alkohol gibt er beim Schütteln allmählich eine tiefgelbe Lösung. Schüttelt man ihn mit Wasser, so tritt, in einigen Minuten wenigstens, keine sichtbare Veränderung ein; beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich. Erhitzt man den Körper auf höhere Temperatur, so färbt er sich zunächst rot, dann geht er in eine schwarze, teerige Masse über.

Analyse. Die Analyse bezieht sich auf eine bei 100—110° getrocknete Substanzprobe; die exsiccatortrockne Substanz verliert bei dieser Temperatur etwa 0.9 % an Gewicht.

0.1173 g Sbst.: 0.0385 g SnO_2. — 0.1517 g Sbst.: 0.1448 g AgCl.

Ber. Sn 26.30, Cl 23.53.

Gef. » 25.87, » 23.62.

6. Zinnverbindung des Gallacetophenons, $C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO.CH_3)$.

Man löst 0.4 g reines Gallacetophenon (schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 168—168.5°) in heißem Benzol und gibt zu der heißen Lösung eine Benzollösung von 0.8 g Zinntetrachlorid. Es entsteht eine schön orangegelbe, klare Flüssigkeit, die man auf dem Wasserbad bei Feuchtigkeitsabschluß ca. 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man das ausgeschiedene gelbe Pulver ab, wäscht es schnell mit absolutem Benzol und trocknet es auf Ton neben Chlorcalcium.

Der Körper bildet ein einheitlich aussehendes, tiefgelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Er ist kaum löslich in kaltem und heißem Benzol und Chloroform. In Pyridin löst er sich gut mit orangegelber Farbe; in absolutem Alkohol ist er mit bräunlich-gelber Farbe löslich. Behandelt man den Körper mit ganz wenig Wasser, so geht er primär mit braungelber Farbe in Lösung; nach wenigen Sekunden erstarrt dann die Flüssigkeit zu kleinen, gelbstichig-grauweißen, glänzenden Blättchen, in denen wohl ein Hydrat der Zinnverbindung vorliegt. Gibt man den Körper in viel Wasser, so verwandelt er sich fast momentan in ein grauweißes Pulver.

0.1040 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0442 g SnO_2. — 0.1870 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

Ber. Sn 33.43, Cl 19.94.

Gef. » 33.49, » 19.46.

Sn : Cl = 1 : 1.95.

Das in einer Benzol-Atmosphäre neben Chlorcalcium aufbewahrte Produkt hat einen Benzolgehalt von stark 1 Molekül.

7. Zinnverbindung des Gallobenzophenons, $C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO\,C_6H_5)$.

Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. bei 100° getrocknetem, wasserfreiem Gallobenzophenon (Schmp. 140°) in heißem, absolutem Benzol eine Benzollösung von 2 Mol. Zinntetrachlorid und erwärmt nun das Ganze ca. 3 Stunden lang bei Luftabschluß auf dem Wasserbad zum Sieden. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht zunächst eine Trübung, die bald verschwindet; aus der klar gewordenen, orangeroten Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich ein orangefarbener Niederschlag aus. Man filtriert ihn heiß ab, wäscht ihn gut mit Benzol und trocknet ihn auf Ton neben Chlorcalcium.

Der Körper bildet ein schön orangefarbenes, durchaus einheitliches Pulver, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zunächst rot färbt und sich dann zu einer schwarzen, teerigen Masse zersetzt. Er ist mit orangegelber Farbe gut löslich in Pyridin; versetzt man die Pyridinlösung mit Wasser, so entsteht eine schön gelbe Fällung. In Benzol löst sich der Körper kaum, beim Schütteln mit Alkohol geht er allmählich mit tiefgelber Farbe in Lösung. Wasser verändert ihn bei gewöhnlicher Temperatur, wenigstens in einigen Minuten, nicht; beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Der aus der Benzollösung frisch abgeschiedene Körper ist stark benzolhaltig; trocknet man ihn bei ca. 110°, so verliert er den größten Teil seines Benzolgehalts; immerhin bleiben, wie die Analysen zeigen, noch $^1/_4$—$^1/_2$ Mol. Benzol zurück.

Substanzprobe I. 0.1504 g Sbst. (bei 100—110° getrocknet): 0.0961 g AgCl. — 0.1188 g Sbst.: 0.0392 g SnO_2.

Gef. Sn 26.00, Cl 15.80. Sn : Cl = 1 : 2.03.

Substanzprobe II. 0.1060 g Sbst. (bei 100—110° getrocknet): 0.0364 g SnO_2. — 0.1712 g Sbst.: 0.1140 g AgCl.

Gef. Sn 27.06, Cl 16.47. Sn : Cl = 1 : 2.04.

$C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO.C_6H_5)$, $^1/_2\,C_6H_6$. Ber. Sn 26.04, Cl 15.56.
$C_6H_2(OH)(O_2SnCl_2)(CO.C_6H_5)$, $^1/_4\,C_6H_6$. » » 27.20, » 16.23.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, im August 1911.

345. E. Wedekind und Th. Veit: Über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans [1]).

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Daß das Mangan, obwohl es selbst nur sehr schwach magnetisch ist, besondere Tendenz hat, z. T. ziemlich stark ferromagnetische Verbindungen zu bilden, ist durch frühere Untersuchungen verschiedener Forscher bekannt. In unserer letzten Mitteilung [2]) berichteten wir über Messungen der Permeabilität des Phosphides, der beiden Antimonide MnSb und Mn_2Sb, sowie des Borides MnB. Das Antimonid MnSb erwies sich dabei als am stärksten temporär magnetisch, es ist fünfmal stärker magnetisch als das Phosphid und etwa $10^1/_2$-mal schwächer magnetisch als Gußeisen. Die schwächer temporär magnetischen Verbindungen (MnB und Mn_2Sb) besitzen eine ziemlich erhebliche Remanenz und eine Koerzitivkraft, welche nicht nur bedeutend größer ist, als diejenige der magnetisch-weichen Eisensorten, sondern sogar Gußeisen und Wolframmagnetstahl in dieser Beziehung übertrifft. Die Stickstoffverbindungen des Mangans konnten bisher nicht quantitativ untersucht werden, da es nicht möglich war, das Material in eine für solche Messungen erforderliche Form zu bringen; es ließ sich nur feststellen, daß die Magnetisierbarkeit der Mangan-Stickstoff-Kombinationen mit steigendem Mangangehalt zunimmt, entsprechend den Formeln der Verbindungen Mn_3N_2, Mn_5N_2 und Mn_7N_2 [3]).

Da die Magnetisierbarkeit der einfachen Manganverbindungen sowohl von der Natur der zweiten Komponente, als auch von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängt, so haben wir einige weitere Manganverbindungen qualitativ auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht. Diese Verbindungen, die z. T. noch nicht bekannt sind bezw. soweit sie schon beschrieben sind, auf andere Weise dargestellt wurden, sind die folgenden: Manganwismutid MnBi, Manganselenid MnSe, Mangantellurid MnTe, Manganarsenide MnAs bezw. $MnAs_2$, Mangansilicid Mn_2Si und Mangansulfür.

Von besonderem Interesse war das Wismutid, da das Wismut das am stärksten diamagnetische Element ist; es erwies sich als ziemlich stark ferromagnetisch. Die typisch diamagnetischen Elemente Bor, Phosphor, Antimon und Wismuth bilden also mit dem Mangan ausgesprochen ferromagnetische Verbindungen. Die Fähigkeit des

[1]) Magnetochemische Untersuchungen, 4. Mitteilung; die früheren Mitteilungen s. B. **40**, 1259 ff. [1907]; **41**, 3769 ff. [1908] und Ph. Ch. **66**, 614 [1909].

[2]) Ph. Ch. **66**, 614 [1909].

[3]) Vergl. B. **41**, 3769 ff. [1908].

Mangans, die diamagnetischen Metalle in paramagnetische Stoffe umzuwandeln, ist merkwürdigerweise so groß, daß schon ein geringer Mangangehalt genügt, um ein deutlich magnetisches Wismut bezw. Antimon zu erhalten; Wismut bezw. Antimon, das nur $^1/_4$ % Mangan enthält, wird bereits von einem kräftigen Hufeisenmagneten angezogen.

Das Wismutid MnBi, auf welches die Magnetisierbarkeit manganhaltigen Wismuts zurückzuführen ist, konnte leider ebenso wenig wie die übrigen, weiter unten zu beschreibenden Manganverbindungen in eine für Messungen geeignete Form gebracht werden.

Das Selenid und das bisher nicht beschriebene Tellurid MnTe erwiesen sich nur als schwach magnetisch. Auch das Mangansulfür, das wie verschiedene, hierher gehörende Verbindungen auf aluminothermischem Wege hergestellt wurde, war nur schwach magnetisierbar, wurde aber beim Erhitzen an der Luft deutlich magnetisch. Ein Vergleich mit dem Alabandin, mit dem das synthetische Sulfür die größte Ähnlichkeit hatte, ergab ein ganz analoges Verhalten des natürlichen Schwefelmangans.

Veränderungen der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen an der Luft wurden auch sonst beobachtet; das auf aluminothermischem Wege gewonnene Arsenid, welches ungefähr der Formel MnAs entspricht, ist an sich kaum magnetisch, wird aber beim Erhitzen magnetisierbar. Vor dem Gebläse beobachtet man zugleich, daß Arsen fortgeht. Um bei möglichst hohen Temperaturen zu einem beständigen Arsenid zu gelangen, haben wir die oben genannte Verbindung kurze Zeit im elektrischen Lichtbogenofen erhitzt; es resultierte ein Arsenid, welches der Formel Mn_2As entsprach und deutlich magnetisch war. Bei längerem Erhitzen an der Luft tritt offenbar gleichzeitig Oxydation ein; ob hierbei etwas Arseniat gebildet wird, muß dahingestellt bleiben. Wir konstatierten bei dieser Gelegenheit, daß die Arseniate ziemlich stark ferromagnetisch sind, etwa von der Größenordnung der Magnetisierbarkeit des Ferrosulfates. Das auf aluminothermischem Wege dargestellte Mangansilicid Mn_2Si erwies sich als praktisch unmagnetisch, während das Carbid erhebliche Magnetisierbarkeit zeigt.

Irgendwelche Regelmäßigkeiten in Bezug auf die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Natur der zweiten Komponente bezw. von der stöchiometrischen Zusammensetzung haben sich also nicht ergeben; bemerkenswert bleibt nur die eigenartige Wirkung der stark diamagnetischen Elemente und die Tatsache, daß die Manganverbindungen mit dreiwertigen Elementen vom Typus Mn:R besonders stark magnetisch sind; in denselben kann man das Mangan wohl als dreiwertig annehmen.

Experimentelles.

Manganwismutid, MnBi.

In einem glatten hessischen Tiegel, der nach unten ziemlich spitz zulief, wurden 88 g Manganthermit und 41.6 g Wismut fest eingestampft und zwar so, daß $^3/_4$ des Thermits mit dem feingepulverten Wismut gemischt und der Rest des Thermits darauf gegeben wurde. Auf die obere Schicht brachte man dann, leicht vermengt damit, einige Gramm Entzündungsgemisch (Magnesiumpulver und Bariumsuperoxyd). Der Verlauf der Reaktion war ein äußerst heftiger. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen, und es zeigte sich unter der Korundschlacke ein tellerartiger Regulus, welcher nach Glanz und Bruch in der Hauptsache Mangan zu sein schien. Zwischen Regulus und Tiegelboden hatte sich ein Hohlraum gebildet und in diesen hineinwachsend hatte sich auf dem Boden eine krystallinische Substanz mit prächtigen Anlauffarben abgesetzt. Es machte den Eindruck, als ob diese Masse aus dem Manganregulus heraus krystallisiert sei. Die Krystalle, vorwiegend Oktaeder und achtkantige Säulen mit abgestumpften Kanten, waren kräftig magnetisch. Der Regulus selbst war unmagnetisch. Zerstoßen und in konzentrierter Salzsäure gelöst, hinterließ er einen magnetischen Rückstand von denselben physikalischen Eigenschaften wie die Bodenkrystalle; fein zerrieben, zersetzten sich dieselben mit warmem Wasser leicht unter Bildung eines schwarzen, schwammigen Rückstandes. Gegen Säuren sind sie mit Ausnahme von konzentrierter Salzsäure, die langsam einwirkt, sehr empfindlich. Mit Chlor erfolgt schon bei ganz gelindem Erwärmen rasch Zersetzung. Zur Reinigung wurde die Substanz kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure behandelt, mit Eiswasser an der Saugpumpe rasch ausgewaschen, mit Alkohol und schließlich mit Äther nachgespült. Das so gereinigte Produkt wurde für die Analyse in Salpetersäure gelöst, wobei ein minimaler Rückstand zurückblieb, der wahrscheinlich von den Tiegelwandungen herrührte. Die salpetersäurehaltige Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale wiederholt abgeraucht und dann in einem Becherglas stark mit Wasser verdünnt, wobei Wismutoxychlorid ausfiel, welches im Gooch-Tiegel sorgfältig ausgewaschen, bei 120° getrocknet und sodann gewogen wurde.

Das Filtrat wurde mit etwas schwefliger Säure und Schwefelsäure eingedampft und als Manganosulfat bestimmt.

0.5838 g Sbst.: 0.5810 g BiOCl, 0.3366 g $MnSO_4$. — 0.6310 g Sbst.: 0.6236 g BiOCl, 0.3557 g $MnSO_4$.

MnBi. Ber. Mn 20.87, Bi 79.13.
Gef. » 20.10, 20.53, » 79.81, 79.26.

Es wurde dann versucht, dieses Manganwismutid direkt herzustellen; zu diesem Zweck wurden die fein zerriebenen Komponenten im Atomverhältnis 1:1 gut gemischt und im Rose-Tiegel im Wasserstoffstrom über einer Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme geglüht. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zeigte sich im Tiegel auf der geschmolzenen Masse eine ganz schwach angelaufene Schicht, die sich als unmagnetisch und als fast reines Mangan erwies. Unter derselben hatte sich ein Hohlraum gebildet, auf dessen Boden sich eine Kruste prächtig glänzender Krystalle abgesetzt hatte. Der untere Teil des geschmolzenen Regulus bestand aus Wismut. Die erhaltenen Krystalle zeigten unter dem Mikroskop dieselben Formen, wie die bereits oben beschriebenen des Manganwismutides und waren auch wie diese stark magnetisch. Infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte (Wismut 9.8, Mangan 7.4), vor allem aber infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Wismuts, fiel dieses auf den Boden, während das leichtere und schwer schmelzbare Mangan sich oben ansammelte. Als schließlich die für die Bildung der Verbindung erforderliche Temperatur erreicht wurde, konnte die Vereinigung nur an der kleinen Berührungsfläche vor sich gehen.

Ein Versuch mit kleinen Mengen, bei welchem das grob zerstoßene Wismut in die Mitte des Manganthermits gelagert wurde, ergab einen Regulus, der im oberen Teil fast nur aus Mangan und im scharf abgegrenzten unteren Teil vorwiegend aus Wismut zu bestehen schien. Dieser untere Teil war deutlich magnetisch. Krystalle waren aber nicht vorhanden. Von der oberen Schicht des unteren Teils ergab die Analyse mit 1.0637 g Sbst.: 1.3060 g BiOCl, entsprechend 98.40 % Bi und 0.0320 g $Mn_2P_2O_7$, entsprechend 1.16 % Mn. Die dem Tiegelboden am nächsten liegende Probe des unteren Teils war ebenfalls deutlich magnetisch und ergab mit 1.0653 g Sbst. 1.3161 g BiOCl, entsprechend 99.21 % Bi, und 0.0070 g $Mn_2P_2O_7$, entsprechend 0.25 % Mn. Durch die ungenügende Mischung des Wismuts mit dem Thermit scheint also ersteres infolge seines hohen spezifischen Gewichtes rasch zu Boden gesunken und keine wesentliche Verbindung eingegangen zu sein. Da das Produkt aber trotz des geringen Mangangehaltes magnetisch war, so wurden, um alle Zweifel auszuschließen, 99 % Wismut und 1 % Mangan innig gemischt und im Rose-Tiegel, wie oben geschildert, erhitzt. Die gleichmäßig geschmolzene Masse war auch deutlich magnetisch, ebenso ein Produkt, das aus 99¾ % Wismut und nur ¼ % Mangan auf dieselbe Weise zusammengeschmolzen wurde.

Antimon, welches in ähnlicher Weise mit geringen Mengen Mangan versetzt wurde, verhielt sich durchaus analog.

Manganselenid, MnSe.

Ein Manganselenid von der Formel MnSe stellte Fonzes-Diacon[1]) durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Manganochlorid bei Rotglut und durch Reduktion von Manganseleniat mit Kohle im elektrischen Ofen dar.

Dieses Selenid kann auch aus den Bestandteilen direkt hergestellt werden. In einem kurzen Bombenrohr wurden 2.1 g Mangan und 3 g Selen gut gemischt; um Oxydation zu verhüten, wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt und schließlich evakuiert. Beim Erhitzen über dem Bunsen-Brenner ging langsames Glühen durch die Masse, welches ohne weitere Wärmezufuhr die ganze Substanz durchlief. Um etwa unverbunden gebliebenes Selen zu vertreiben, haben wir nach Beendigung der Reaktion an der Saugpumpe in der Gebläseflamme weiter erhitzt. Es gingen nur ganz geringe Spuren von Selen fort. Der erhaltene Körper hatte krystallinische Struktur und erwies sich als schwach magnetisch. An der Luft lief er leicht an, sogar im geschlossenen Präparatenglase erfolgte teilweise Zersetzung unter Bildung von Selendioxyd (erkenntlich an dem rettigartigen Geruch); mit Wasser trat rasch Zersetzung unter Bildung von Selenwasserstoff und Manganohydroxyd ein. Das Selenid wird von allen Mineralsäuren zerlegt, von Chlor unter Feuererscheinung angegriffen. — Zur Analyse wurde es in rauchender Salpetersäure gelöst. Durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure wurde die Salpetersäure verjagt und in der salzsauren Lösung das Selen als solches mit schwefliger Säure gefällt, nach längerem Stehen im Gooch-Tiegel filtriert, mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Mangan nach dem Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure als Manganosulfat bestimmt.

0.8022 g Sbst.: 0.8983 g $MnSO_4$, 0.4734 g Se. — 1.1130 g Sbst.: 1.2547 g $MnSO_4$, 0.6546 g Se.

MnSe.	Ber. Mn	40.89,	Se	59.02.
	Gef. »	40.76, 41.06,	»	59.01, 58.82.

Mangantellurid, MnTe.

Genau auf dieselbe Weise wie das Selenid wurde das Mangantellurid hergestellt, und zwar wurden zu den Versuchen jedesmal 2.2 g Mangan und 5.1 g Tellur angewandt, also im Atomverhältnis 1 : 1, entsprechend der zu erwartenden Verbindung MnTe. Die Reaktion verlief etwas träger, aber vollständig. Die erhaltene Verbin-

[1]) C. r. **130**, 1025; Bl. [3], **23**, 503.

dung von krystallinischer Struktur und silberglänzendem Aussehen war schwach magnetisch. Gegen Wasser und Säuren ist das Tellurid, wie das Selenid äußerst empfindlich, ebenso gegen Chlor, von dem es ebenfalls unter Feuererscheinung zersetzt wird. An der Luft erwies sich das Tellurid beständiger als die Selenverbindung. Ammoniakgas bewirkte auch bei gelindem Erhitzen keine wesentliche Veränderung. Im Sauerstoffstrom wurde der Körper schon bei ganz gelindem Erhitzen schnell oxydiert.

0.3372 g Sbst.: 0.2657 g $Mn_2P_2O_7$, 0.2348 g Te. — 0.3513 g Sbst.: 0.2747 g $Mn_2P_2O_7$, 0.2443 g Te.

MnTe. Ber. Mn 30.12, Te 69.82.
Gef. » 30.52, 30.29, » 69.63, 69.54.

Mangansilicid, Mn_2Si [1]).

Ein Gemisch von 44 g Manganthermit und 8 g fein pulverisiertem Silicium wurde in der früher beim Manganborid [2]) beschriebenen Weise zur Zündung gebracht. Der erhaltene krystallinische und harte Regulus wurde fein gepulvert und zunächst mit Salzsäure behandelt, sodann zur Entfernung des überschüssigen Siliciums mit warmer 10-prozentiger Natronlauge. Wir erhielten ein krystallinisches, grauschwarzes Pulver, welches gegen Säuren [3]) relativ beständig ist und nur von Flußsäure leicht gelöst wird. Schmelzendes Alkali bildet Manganat und Silicat. Das Silicid zeigt kaum magnetische Eigenschaften.

Die Analyse erfolgte durch Aufschließen mit Natriumsuperoxyd, worauf das abgeschiedene Manganoxydhydrat abfiltriert und nach dem Lösen in Salzsäure als Phosphat niedergeschlagen wurde. Das kieselsäurehaltige Filtrat wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und die Kieselsäure in bekannter Weise bestimmt.

0.221 g Sbst.: 0.454 g $Mn_2P_2O_7$, 0.096 g SiO_2.

Mn_2Si. Ber. Mn 79.7, Si 20.3.
Gef. » 79.6, » 20.4.

Mangansulfür, MnS [4]),

wurde ebenfalls nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellt: 16 g gestoßener Stangenschwefel befanden sich am Boden des Tiegels und waren mit 44 g Manganthermit bedeckt. Die Reaktion, welche möglichst unter Luftabschluß ausgeführt wurde, war äußerst heftig:

---

[1]) Nach Versuchen von K. Fetzer. [2]) B. 38, 1230 [1905].

[3]) Nach Vigouroux (C. r. **121**, 771) ist das Silicid Mn_2Si gegen Säuren unbeständig.

[4]) Nach Versuchen von K. Fetzer.

infolge der geringen Dichte des entstandenen Schwefelmangans befand sich dieses oberhalb des Korundes; es bildete krystallinische, ins grünliche schimmernde, schwarze Stücke, welche das spez. Gewicht 3.9 bei 17° hatten[1]). Das so gewonnene Mangansulfür zeigt an sich nur schwach magnetische Eigenschaften, welche aber beim Erhitzen deutlicher werden. (Das Mineral Alabandin verhält sich ebenso.)

Zur Analyse wurde die Substanz mit Natriumsuperoxyd oxydiert.

0.200 g Sbst.: 0.530 g $BaSO_4$, 0.464 g $Mn_2P_2O_7$.

MnS. Ber. Mn 63.3, S 36.7.
Gef » 63.1, » 36.4.

Manganarsenid[2]).

Bei der Einwirkung von feuerflüssigem Mangan auf gepulvertes metallisches Arsen entsteht ein glänzender Regulus, welcher von freiem Mangan mittels verdünnter Salzsäure befreit wird. Das überschüssige Arsen wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Chlor- bezw. Bromstrom entfernt, wobei ein schwarzes, krystallinisches Pulver hinterblieb.

Die Analyse zeigte, daß die Substanz noch nicht ganz rein war; die erhaltenen Zahlen näherten sich indessen den berechneten Zahlen für eine Verbindung MnAs. Da dieses Arsenid beim Erhitzen Arsen abgab, wurde die Substanz zur völligen Entfernung des Arsens im elektrischen Ofen mit 110 Amp. (bei 40—50 Volt) 10 Minuten lang in einem Magnesittiegel erhitzt, wobei abermals Arsen entwich.

Zur Analyse wurde die Substanz in Königswasser vorsichtig gelöst, dann mit konzentrierter Salpetersäure wiederholt eingedampft und schließlich mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingeraucht; nach dem Verdünnen mit ca. 60 ccm Wasser wurden 120 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt und eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Arsensulfid wurde im Gooch-Tiegel zur Wägung gebracht; im Filtrat wurde das Mangan als Phosphat ausgefällt und als Pyrophosphat gewogen.

0.173 g Sbst.: 0.264 g $Mn_2P_2O_7$, 0.142 g As_2S_5.

Mn_2As. Ber. Mn 59.4, As 40.6.
Gef. » 59.1, » 39.8.

Das Arsenid, Mn_2As[2]), scheint also besonders beständig zu sein; es ist im Unterschied zu dem zunächst entstandenen Arsenid deutlich magnetisch.

---

[1]) Natürlicher Manganglanz (Alabandin) hat die Dichte 3.95; künstlicher Alabandin wurde schon von Baubigny (C. r. **104**, 1372) auf nassem Wege dargestellt.

[2]) Ein Arsenid, welches nach Mn_2As zusammengesetzt ist, findet sich natürlich vor; vergl. Kane, Pogg. Ann. **19**, 145.

Mangancarbid läßt sich, wie uns viele vergebliche Versuche gezeigt haben, nicht mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens darstellen; das im elektrischen Ofen gewonnene Carbid Mn_3C ist magnetisch.

Die Versuche werden mit Manganosalzen, sowie mit Verbindungen des Chroms und des Vanadiums fortgesetzt.

Straßburg i. E., Anorg. Abteilung des Chem. Universitätslaboratorium, im August 1911.

---

346. Adolf Kaufmann und J. M Plá y Janini: Zur Konstitution der Pseudobasen des Chinolins. II.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Strübin[1]) den Nachweis zu erbringen versucht, daß die aus den primären Chinoliniumhydroxyden entstehenden Chinolanole (Carbinole) sich allmählich unter Öffnung des Pyridinringes in isomere *o*-Alkyl-amino-zimtaldehyde umlagern. Bei der großen Reaktionsfähigkeit, die dieser Körperklasse zukommt, wurde davon abgesehen, die Aldehyde als solche zu isolieren, und ihre wirkliche Existenz durch Darstellung einiger typischer Aldehydderivate — Hydrazon, Anil — als genügend bewiesen erachtet.

Es war zu erwarten, daß bei solchen Chinolinbasen, deren 2-Wasserstoffatom durch anderweitige Substituenten ersetzt waren, die Reaktion in analoger Weise verlaufen und zur Bildung von Zimtsäurederivaten Veranlassung geben würde. Versuche mit solchen Verbindungen sind unseres Wissens von Roser, sowie von Claus bereits angestellt worden. Roser[2]) hat konstatiert, daß die Jodalkylate des 2-Jod-chinolins mit großer Leichtigkeit in *N*-Alkyl-2-chinolone übergehen. Die Reaktion läßt sich jedoch sowohl bei Annahme der intermediären Bildung eines Chinolanols (Formel I) als eines Zimtsäurejodids (Formel II) erklären.

$$C_6H_4<^{CH=CH}_{N(R)-C<^{OH}_{J}} \qquad C_6H_4<^{CH:CH.CO.J}_{NH.R} \qquad C_6H_4<^{CH:CH.CO.NH_2}_{NH.R}.$$

I. II. III.

Dagegen sehen wir in der von Ad. Claus und S. Schaller[3]) nicht näher charakterisierten, ätherlöslichen Base aus dem Jod-

---

1) B. 44, 680 [1911]. 2) A. **282**, 376 [1894].

3) J. pr. [2] **56**, 210 [1897].

methylat des 2-Amino-chinolins das *o*-Methylamino-zimtsäureamid nach Formel III. Die Untersuchungen darüber sind noch im Gange.

Unterdessen haben wir Versuche über ein weiteres Chinolinderivat ausgeführt. Nach den Anschauungen von H. Decker sollte unter dem Einflusse kaustischer Alkalien aus dem Jodmethylat des 2-Phenyl-chinolins *N*-Methyl-2-phenyl-chinolanol-(2) (Formel IV) entstehen [1], und dieses unbeständige Carbinol würde sich nach unserer Meinung in das isomere *o*-Methylamino-zimtsäure-phenyl-keton (Formel V) umlagern.

$$\text{IV.}\quad C_6H_4 \begin{cases} CH = CH \\ N(CH_3) - C \begin{cases} OH \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

$$\text{V.}\quad C_6H_4 \begin{cases} CH:CH.CO.C_6H_5 \\ NH.CH_3 \end{cases} \qquad \text{VI.}\quad C_6H_4 \begin{cases} CH:CH.C(OH)_2.C_6H_5\,. \\ NH.CH_3 \end{cases}$$

Da jedenfalls eine solche »Pseudobase« ohne Abspaltung der Phenylgruppe kein 2-Chinolon geben kann, wurde vorausgesetzt, daß es vor Oxydation geschützt bliebe, gerade so wie 9-Phenyl-acridanol-(9).

Nun entsteht aus dem quartären Salze durch Verseifung zwar eine Pseudobase, die durch Überführung in ein Anil genügend als Keton charakterisiert zu sein scheint. Es überraschte uns aber nicht wenig, als wir beobachten konnten, daß die Pseudobase so spielend leicht — schon durch den Luftsauerstoff — ein Oxydationsprodukt gab, daß wir dasselbe anfänglich — vor eingehender Untersuchung der Salze usw. — nach den Ergebnissen der ersten Analysen für das Hydrat [2] des *o*-Methylamino-zimtsäure-phenyl-ketons (Formel VI) hielten. Tatsächlich bildet sich aber nicht dieses Hydrat — das ja leicht Wasser abspalten und mit Mineralsäuren die ursprünglichen quartären Salze regenerieren müßte —, sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer, äußerst beständiger Körper der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}O_2N$.

Die Konstitution dieses neuen interessanten Produktes geht aus den folgenden Umsetzungen hervor.

1. Mineralsäuren bilden mit dem Körper $C_{16}H_{15}O_2N$ unter Wasseraustritt Salze einer neuen, sauerstoffhaltigen Base, so z. B. entsteht mit Salzsäure eine Verbindung $C_{16}H_{14}ONCl$. Das

---

[1] H. Decker und v. Fellenberg, A. 356, 306 [1907].

[2] Verbindungen dieser Art hat neuerdings W. Koenig (J. pr. [2] 83, 409, 418 [1911]) aus den Pseudobasen der Pyridinreihe erhalten und damit einen sehr wichtigen Beitrag für die Auffassung der Pseudobasen als Carbonylverbindungen geliefert.

Salz gibt beim Kochen mit Wasser, mit Soda usw. das Oxydationsprodukt $C_{16}H_{15}O_2N$ zurück. Demnach verleiht das eine Sauerstoffatom dem Körper die Eigenschaften eines Pseudo-ammoniumhydrats.

2. Das neue Chlorid $C_{16}H_{14}ONCl$ geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den Körper $C_{15}H_{11}ON$ über, also unter Abspaltung von Chlormethyl. Derselbe schmilzt bei 256°, ist in Alkalien löslich und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen ausgefällt. Das zweite Sauerstoffatom ist demnach nun als Phenol-Sauerstoff vorhanden.

3. Der Körper $C_{15}H_{11}ON$ muß identisch sein mit dem von Conrad und Limpach[1]) beschriebenen 2-Phenyl-4-oxy-chinolin. Durch Zinkstaub-Destillation geht er in das 2-Phenyl-chinolin über, mit Phosphorpentachlorid gibt er das bekannte 2-Phenyl-4-chlor-chinolin.

Es ist deshalb naheliegend, dem Oxydationsprodukt $C_{16}H_{15}O_2N$ die Formel VII eines Benzoyl-ω-methylamino-acetophenons zuzuschreiben, so daß sich die angeführten Umwandlungen durch das folgende Schema veranschaulichen lassen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO.C_6H_5\\NH.CH_3\end{cases}\quad\underset{\text{Alkali}}{\overset{\text{HCl}}{\rightleftarrows}}\quad C_6H_4\begin{cases}CO\text{———}CH_2\\N\,(CH_3Cl):C.C_6H_5\end{cases}$$

VII. VIII.

$$\text{IX.}\quad C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2\\N\text{—}C.C_6H_5\end{cases}$$

Formel IX entspricht, wie leicht zu ersehen, einem der drei theoretisch ableitbaren tautomeren Zustände des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins.

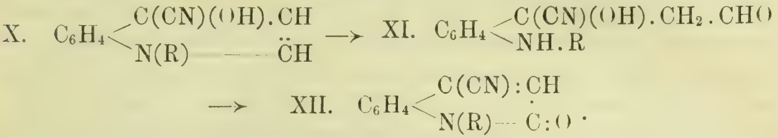
Es erübrigt, noch kurz eine Erklärung des Oxydationsverlaufes beizufügen.

Nimmt man für die Pseudobase gegenüber den Deckerschen Ansichten die offene Formel eines Zimtsäure-phenyl-ketons an, so ist die Oxydation der Äthylendoppelbindung nicht verwunderlich, während sie für ein echtes Chinolinderivat eine neue Beobachtung wäre. Immerhin ist noch ein anderer Reaktionsverlauf möglich.

Die früher von A. Kaufmann und A. Albertini[2]) konstatierte Oxydation der 4-Cyan-chinolane zu 4-Cyan-2-chinolonen kann nur so gedeutet werden, daß in erster Linie das durch die Nachbarschaft dreier reaktivierender Gruppen besonders bewegliche 4-Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert wird. Eine

[1]) B. 21, 521 [1888]. [2]) B. 42, 3776 [1909].

Umlagerung der letzteren in dem *N*-Alkyl-4-cyan-chinolanol-(4) (Formel X) ist unverständlich. Dagegen halten wir eine Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung unter schließlicher Öffnung des Ringes in der Weise, wie sie zuerst A. Lipp und E. Widemann[1]) beim Tetrahydro-picolin und J. v. Braun und A. Steindorff[2]) beim γ-Conicein festgestellt haben, für um so wahrscheinlicher, als ja die Oxydation der Cyan-chinolane nur bei Gegenwart von Wasser ausgeführt werden konnte:



Aus diesem intermediären Additionsprodukt (XI) entsteht schließlich durch Oxydation, Ringschließung mit gleichzeitiger Abspaltung von 2 Mol. Wasser und damit neue Verteilung der Doppelbindungen das 4-Cyan-2-chinolon (Formel XII).

Ein analoger Reaktionsverlauf ist für jede Chinolon-Oxydation denkbar, ebenso natürlich auch für die oben erwähnte Bildung des Benzoyl-*o*-methylamino-acetophenons. So ist denn der Unterschied in der Orientierungsrichtung der beiden wandernden Gruppen OH und CN nur scheinbar, und die erstere fixiert sich bei der Transposition ebenfalls in der 4-Stellung des Moleküls. Es erübrigt nur, die intermediäre Bildung von 4-Chinolanolen experimentell eindeutig zu belegen[3]).

Experimentelles.

2-Phenyl-chinolin-jodmethylat wurde vorerst nach den Angaben von Doebner und Miller[4]) durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylchinolin und Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei Wasserbad-Temperatur gewonnen. Die Darstellung des Phenylchinolins nach der Methode von Friedländer und Göhring[5]) in größeren Mengen ist jedoch ziemlich langwierig. Sehr schnell gelangt man aber zu dem Jodmethylate, wenn man nach dem Verfahren von Martin Freund[6]) Phenylmagnesiumbromidlösung auf das Chinolin-jodmethylat einwirken läßt und das entstehende *N*-Methyl-2-phenyl-dihydro-chinolin sofort mit alkoholischer Jodlösung oxydiert.

---

[1]) B. **38**, 2471 [1905]. [2]) B. **38**, 3106 [1905].

[3]) siehe dazu jedoch: H. Decker und Th. v. Fellenberg, A. **356**, 297 [1907].

[4]) B. **19**, 1198 [1886]. [5]) B. **16**, 1835 [1883]. [6]) B. **37**, 4668 [1904].

Eine klare Magnesiumbrombenzollösung — bereitet aus 39 g Brombenzol, 0.6 g Magnesiumspänen und 150 ccm absolutem Äther — wird langsam und unter öfterem heftigem Schütteln durch den Rückflußkühler in einen geräumigen Kolben gegossen, in dem sich 62 g reinstes Chinolin-jodmethylat und ca. 100 ccm absoluter Äther befinden. Die Reaktion verläuft äußerst stürmisch. Nach wenigen Minuten ist das quartäre Salz spurlos und ohne äußere Wärmezufuhr verschwunden. Die Lösung enthält neben dem Magnesiumsalz *N*-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin, das nicht ohne große Verluste rein isoliert werden kann[1]). Eine Isolierung ist aber auch nicht notwendig. Trägt man die ätherische Lösung vorsichtig in eine warme alkoholische Lösung von 62.5 g Jod (2 Mol.) und 50 g Natriumacetat (ca. 1½ Mol.) ein, so scheidet sich sofort 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat in orangeroten Krystallen ab, deren Menge durch starkes Abkühlen sich noch bedeutend vermehrt. Eine weitere Menge befindet sich in den Mutterlaugen und bleibt nach dem Abblasen von Äther, Alkohol und Diphenyl zumeist als ein stark gefärbtes Öl in der wäßrigen Lauge zurück. Durch nachhaltiges Behandeln mit schwefliger Säure und Auskochen mit Wasser gewinnt man auch diese Reste vollkommen rein. Die Gesamtausbeute beträgt 90—95% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Jodids liegt bei 200°.

Die Lösung des Jodmethylates in Wasser (verdünnt) ist farblos, in Alkohol gelb, in Chloroform orangerot. Neben den derben orangeroten Krystallen erscheinen aus heißem Wasser öfters auch kleinere hellgelbe Nädelchen.

Eine wäßrige Lösung des Jodids wird durch Zusatz von Soda nicht verändert. Natronlauge ruft vorerst eine milchige Trübung hervor, und bald darauf scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach einiger Zeit verschmiert. Er besitzt die typischen Eigenschaften einer Pseudobase. Von Benzol wird er leicht aufgenommen. Dieser Lösung entzieht verdünnte Salzsäure die Pseudobase, indem sie das Chlormethylat des 2-Phenyl-chinolins regeneriert. Durch mehrfaches Eindampfen mit Wasser, Aufnehmen in Alkohol und Ausfällen mit Äther krystallisiert das Salz in langen, beinahe farblosen Nadeln. Sie zersetzen sich von ca. 170° an, schmelzen aber

---

[1]) Zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, so geht nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf Diphenyl über. Der feste, in Wasser unlösliche Rückstand ist keine einheitliche Substanz. Aus der wäßrigen Mutterlauge krystallisiert nach kurzem Stehen eine bemerkenswerte Menge der charakteristischen derben Krystalle des 2-Phenyl-chinolin-jodmethylates. Das Magnesiumsalz hat demnach allein schon die Oxydation bewirkt.

erst zwischen 195—200° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Das Chlorid ist identisch mit dem Chlormethylate, das durch doppelte Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Phenyl-chinolin-jodmethylat gewonnen wird. Mit Jodkalium gibt es das Jodid zurück.

Fügt man der wäßrigen Lösung des quartären Salzes Anilin zu und versetzt dann mit überschüssiger Kalilauge, so entsteht ein gelblicher, oft schmieriger Niederschlag, der beim Verreiben mit wenig Äther sofort ein gelbliches Pulver in großer Menge zurückläßt. Es ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Benzol, Alkohol etc. Es wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schießt daraus in grünlich-gelben Nadeln an. Sie schmelzen bei 140° zu einer grünen Flüssigkeit.

Das Anil ist sehr leicht zersetzlich. Ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Benzol, verträgt es nicht, sondern verwandelt sich dabei in einen schmutzig-grünen Farbstoff. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es schon in der Kälte in die beiden Komponenten gespalten. Mit Salzsäure bilden sich also Anilin und Phenylchinolin-chlormethylat. Aus der Analyse geht hervor, daß die Verbindung durch Kondensation der Pseudobase — *o*-Methylamino-zimtsäure-phenylketon — mit Anilin unter Wasseraustritt entstanden ist[1]):

$$CH_3.NH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2$$
$$= CH_3.NH.C_6H_4.CH:CH.C(:N.C_6H_5).C_6H_5.$$

0.1726 g Sbst.: 0.5325 g CO_2, 0.1002 g H_2O. — 0.1362 g Sbst.: 12.1 ccm N (27°, 711 mm).

$C_{22}H_{20}N_2$. Ber. C 84.6, H 6.4, N 9.0.
Gef. » 84.1, » 6.5, » 9.1.

Die Pseudobase ist oxydabel. Schon beim längeren Durchrühren der alkalischen Aufschwemmung mit Luft, rasch mit Ferricyankalium, bilden sich feine, weiße Nädelchen. Dieselben können aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Sie sind löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform, äußerst leicht in Alkohol. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Derbe Nadeln, die bei 123° schmelzen.

[1]) Gibt man der Pseudobase die Deckersche 2-Chinolanol-Formel (IV) oder schreibt man dem möglichen intermediären 4-Chinolanol Carbonyl-Eigenschaften zu, so würde das Anil als XIII resp. XIV aufzufassen sein.

$$\text{XIII. } C_6H_4<\begin{matrix}CH \text{ --- } CH \\ N(CH_3).\dot{C}<\begin{matrix}NH.C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} \qquad \text{XIV. } C_6H_4<\begin{matrix}CH(NH.C_6H_5).CH \\ N(CH_3) \text{ —— } \ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$$

Verbindung XIV müßte durch gemäßigte Oxydation in das Anil eines γ-Chinolons übergehen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

0.1131 g Sbst.: 0.3164 g CO_2, 0.0607 g H_2O. — 0.1381 g Sbst.: 0.3840 g CO_2, 0.0755 g H_2O. — 0.1325 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1885 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{16}H_{15}NO_2$. Ber. C 75.9, H 5.9, N 5.5.
Gef. » 76.3, 75.8, » 6.0, 6.1, » 5.6, 5.6.

Eine wäßrige Lösung des Produkts zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung; gegen Kaliumpermanganat zeigt es sich in alkalischer Lösung selbst bei höherer Temperatur sehr resistent, wird dagegen in schwefelsaurer Lösung leicht angegriffen. Die Schmelze, die man beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 150° erhält, zeigt, mit Alkohol aufgenommen und mit Natrium behandelt, die Pyrazolinreaktion nicht. Mit Phosphorpentoxyd in Xylollösung erhitzt, spaltet sich kein Wasser ab — etwa unter Bildung von *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon. In Alkalien ist die Verbindung unlöslich. Diese Reaktionen können nicht eindeutig ausgelegt werden. Im Hinblick auf sein Verhalten gegen Säuren und dem Abbau der Salze zu 2-Phenyl-4-oxy-chinolin muß jedoch dem Oxydationsprodukt die Konstitution eines Benzoyl-*o*-methylamino-acetophenons event. die des geschlossenen isomeren Körpers (4-Keto-2-phenyl-2-oxy-*N*-methyl-tetrahydro-chinolin) zugeschrieben werden.

In verdünnten Säuren löst sich das Oxydationsprodukt leicht. Wird es mit Salzsäure in der Kälte geschüttelt, so geht es anfänglich vollkommen in Lösung, bald aber scheidet sich das Chlorid in beinahe farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln ab. Sie schmelzen bei 237° unter Zersetzung. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1669 g Sbst.: 0.4313 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.1321 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 721 mm). — 0.1583 g Sbst.: 0.0857 g AgCl.

$C_{16}H_{14}NOCl$. Ber. C 70.7, H 5.2, N 5.2, Cl 13.1.
Gef. » 70.5, » 5.3, » 5.2, Cl 13.4.

In analoger Weise bildet sich mit Jodwasserstoffsäure ein hellgelbes, bei 220° schmelzendes Jodid. Löst man das Oxydationsprodukt in Alkohol und fügt alkoholische Pikrinsäurelösung zu, so wird das Pikrat niedergeschlagen. Aus Alkohol gelbe Krystalle, Schmp. 180°.

0.1685 g Sbst.: 0.3541 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.1428 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 724 mm).

$C_{22}H_{16}N_4O_8$. Ber. C 56.9, H 3.4, N 12.1.
Gef. » 57.3, » 3.6, » 12.3.

Die Salzbildung erfolgt demnach stets unter Elimination eines Moleküls Wasser. Erstaunlich ist nun die Leichtigkeit, mit der sich aus diesen quartären Salzen die Base zurückbildet. Schon beim Erhitzen des Chlormethylates mit Wasser findet Rückbildung

der Base statt. Ebenso erhält man mit Soda, Ammoniak etc. das Oxydationsprodukt zurück. Es mag verwundern, daß die Zersetzung dabei nicht in anderem Sinne verläuft und sich nicht das bekannte *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon[1]) vom Schmp. 85° bildet. Bedenkt man aber, daß den Salzen nicht die Struktur von Alkylaten des 4-Oxy-chinolins, sondern wahrscheinlich die des tautomeren 4-Keto-3.4-dihydro-chinolins zukommt, so ist leicht ersichtlich, daß die letztere Reaktion nicht stattfinden kann, und es wird auch verständlich, daß die Ringöffnung so leicht erfolgt.

Schmilzt man das Chlormethylat zusammen und erhitzt so lange auf 250—260°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man eine grünlich fluorescierende, bröcklige Masse. Sie löst sich leicht und beinahe vollständig in 10-proz. Natronlauge. Diese Lösung ist gelblich. Beim Einleiten von Kohlensäure entfärbt sie sich, und es scheidet sich ein weißer, pulveriger Niederschlag ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol etc., löslich in Alkohol. Die Substanz wurde zur Analyse aus Essigester in prachtvollen, weißen Nädelchen erhalten. Sie schmilzt bei 256°.

0.1436 g Sbst.: 0.4263 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1318 g Sbst.: 7.5 ccm N (23°, 715 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.
Gef. » 81.1, » 5.3, » 6.1.

Der Körper ist identisch mit dem bereits beschriebenen 2-Phenyl-4-oxy-chinolin, wie zur Genüge aus seinen Umsetzungen hervorgeht.

Bei der Destillation mit Zinkstaub lagert sich vor der Bimssteinschicht ein fester Kuchen ab. Er löst sich leicht in verdünntem Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 83—84°, die mit dem synthetisch gewonnenen 2-Phenyl-chinolin identifiziert werden konnten. Des ferneren erhält man beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid aus dem 2-Phenyl-4-oxy-chinolin gemäß den Angaben von L. Knorr und E. Fertig[2]) 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, das gereinigt genau bei 63—64° schmilzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

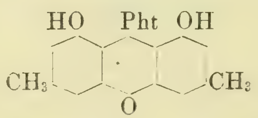
[1]) Knorr und Fertig, B. **30**, 939 [1897]. [2]) B. **30**, 934 [1897].

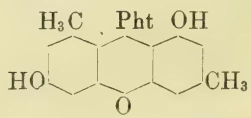
347. Richard Meyer und Karl Meyer: Die Phthaleine des 3.5.3'.5'-Biresorcins [1]).

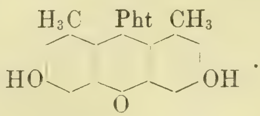
(Eingegangen am 17. Juli 1911.)

Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gab eine unlängst erschienene Abhandlung von W. Lambrecht [2]). Dieser stellte, im Anschluß an eine Arbeit von W. H. Bentley, H. D. Gardner und Ch. Weizmann [3]) fest, daß *m*-Kresol bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid, trotz freier *p*-Stellung, ein 3.6-Dimethylfluoran liefert, während das in erster Linie zu erwartende Phthalein gar nicht oder jedenfalls nur in Spuren gebildet wird. Lambrecht verwendete als Kondensationsmittel Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid; Bentley, Gardner und Weizmann hatten mit Borsäure gearbeitet und als Hauptprodukt 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure erhalten, neben etwas 3.6-Dimethylfluoran. — In analoger Weise erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik [4]) aus Phthalsäureanhydrid und *m*-Chlor- oder *m*-Bromphenol usw. gleichfalls, statt der zu erwartenden Phthaleine, die entsprechenden halogenierten Fluorane.

Der auffallende Verlauf dieser Reaktionen kann wohl nur durch eine sterische Beeinflussung von seiten der Methylgruppe bezw. der Halogenatome verursacht sein. Er wirft aber ein Licht auf eine, vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium festgestellte, bisher (wenigstens mir, R. M.) ganz rätselhaft gebliebene Tatsache. Während nämlich Resorcin mit Phthalsäureanhydrid nur das eine Fluorescein bildet, gibt Orcin die drei möglichen strukturisomeren Phthaleine [5]):







Diese Abweichung im Verhalten der beiden, einander sonst so ähnlichen Phenole muß wohl ebenfalls durch sterische Einflüsse er-

---

[1]) Dissertation, Braunschweig 1911. [2]) B. **42**, 3591 [1909].

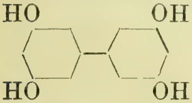
[3]) Soc. **91**, 1626 [1907]. [4]) D. R.-P. 156 333, 25. 11. 1903.

[5]) R. Meyer und H. Meyer, B. **29**, 2627 [1896]. In obigen Formeln, bei denen auf chinoide Struktur keine Rücksicht genommen ist, bedeutet Pht den Phthalsäure-Rest. — Die 3 Isomeren wurden kürzlich von Baeyer (A. **372**, 120 [1910]) als *vic.*, *semivic.* Orcinphthalein und Orcinphthalein schlechtweg bezeichnet.

klärt werden. Offenbar strebt die Methylgruppe, ebenso wie das Hydroxyl, in erster Linie in die *para*-Stellung, während beim Eintritt in die zweite Orthostellung gegenüber dem benachbarten Phthalsäurerest ein sterischer Widerstand zu überwinden ist. Die gleichzeitige Bildung der 3 isomeren Orcinphthaleine läßt darauf schließen, daß dieser Widerstand gegenüber der Methyl- und der Hydroxylgruppe ungefähr gleich groß, jedenfalls nicht sehr verschieden ist. Beim Resorcin dagegen steht an Stelle der Methylgruppe ein Wasserstoffatom, welches keine merkbare sterische Wirkung ausübt, und die Hydroxylgruppe wird daher nur die *para*-Stellung einnehmen, die ihr von keinem anderen Substituenten streitig gemacht wird.

Im Phloroglucin steht die dritte Hydroxylgruppe in derselben Stellung wie die Methylgruppe im Orcin; es bildet ein, zuerst von G. Link[1]) dargestelltes, von C. Liebermann und Th. Zerner[2]) näher untersuchtes Phthalein, wobei Isomerie ausgeschlossen ist. Die Hydroxylgruppe in der dritten *meta*-Stellung ist also auch in diesem Falle kein unüberwindliches Hindernis der Phthaleinbildung; immerhin erfolgt diese beim Phloroglucin viel weniger glatt als beim Resorcin.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich ein *m*-Dioxybenzol gegen Phthalsäureanhydrid verhält, welches in der dritten *meta*-Stellung, statt der Methyl- oder Hydroxylgruppe, ein bedeutend größeres Radikal enthält. Als geeignete Objekte hierfür erschienen uns die Derivate des Biphenyls. Das am längsten bekannte Biresorcin 3.5.3'.5',



, wurde schon 1880 von Link[3]) mit Phthalsäureanhydrid kondensiert; er erhielt ein Phthalein, dem er die Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ erteilte. Später haben R. Benedikt und P. Julius[4]) den Vorgang näher untersucht und gefunden, daß dabei zwei verschiedene Phthaleine entstehen, ein verhältnismäßig leicht lösliches und ein unlösliches. Für das erstere, mit dem Linkschen identische wurde die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ ermittelt; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$C_8H_4O_3 + C_{12}H_{10}O_4 = C_{20}H_{12}O_6 + H_2O.$$

Dementsprechend wird es in bester Ausbeute erhalten, wenn gleiche Moleküle Phthalsäureanhydrid und Biresorcin in Reaktion gebracht werden. Von der unlöslichen Verbindung dagegen erzielt man die besten Ausbeuten aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid und 2 Mol.

[1]) B. **13**, 1652 [1880]. [2]) Ibid. **36**, 1070 [1903].
[3]) a. a. O. [4]) M. **5**, 180 [1884].

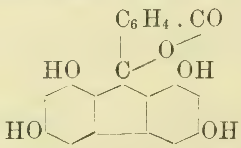
Biresorcin. Die Verfasser haben es wahrscheinlich gemacht, daß ihr die Formel $C_{32}H_{20}O_9$ zukommt und die Bildungsgleichung

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_{12}H_{10}O_4 = C_{32}H_{20}O_9 + 2\,H_2O.$$

Benedikt und Julius verfügten offenbar nur über verhältnismäßig kleine Mengen Biresorcin; sie konnten daher das »unlösliche Phthalein« kaum näher untersuchen. Von dem löslichen Produkt stellten sie das Phthalin $C_{20}H_{14}O_6$ dar, sowie ein von ihnen nur amorph erhaltenes Acetat, und erwähnen, daß es beim Bromieren anscheinend ein Tetrabromderivat liefert.

Da das 3.5.3'.5'-Biresorcin jetzt im Handel zu haben ist, so haben wir sein Verhalten zu Phthalsäureanhydrid von neuem studiert. Das Ergebnis war eine vollkommene Bestätigung der Angaben von Benedikt und Julius, welche aber in verschiedenen Punkten erweitert werden konnten. Für das »lösliche Phthalein«, welches im freien Zustand farblos ist und sich in Alkali mit tiefblauer Farbe ohne Fluorescenz löst, wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ bestätigt. Daß es 4 Hydroxylgruppen enthält, ergab sich aus der Darstellung und Analyse des Acetates, des Benzoates, des Methyl- und Äthyläthers. Durch Bromieren erhielten wir, ebenso wie Benedikt und Julius, ein Produkt, dessen Bromgehalt erheblich hinter demjenigen des erwarteten Tetrabromderivates zurückblieb; dagegen stimmte es annähernd auf ein Tribromphthalein.

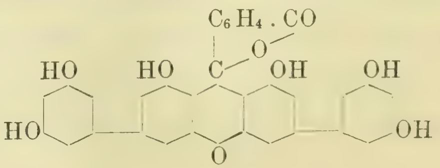
Dem löslichen Phthalein muß hiernach die Konstitutionsformel



zugeschrieben werden. Die Bildung des Pyronringes wird offenbar durch die Biphenylbindung verhindert[1]).

Das »unlösliche Phthalein« hat die von Benedikt und Julius angenommene Formel $C_{32}H_{20}O_9$ und bildet sich nach der von ihnen formulierten Gleichung.

Seine Konstitution entspricht offenbar der Formel



,

[1]) Vergl. dazu die Bemerkung von R. Scholl und W. Neovius über die Nichtbildung des Fluoranringes bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und *p*-Dioxybiphenyl, B. **44**, 1095 [1911].

was durch die Darstellung und Analyse eines Benzoates, $C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$, und eines Äthyläthers, $C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$, bestätigt werden konnte. Die Bildung von Isomeren, wie bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Orcin, wurde nicht beobachtet; doch war auch die Menge der erhaltenen Verbindung $C_{32}H_{20}O_9$ nur gering.

Im Anschluß an die vorstehende Untersuchung wurden dann noch mittels Diazobenzol und Diazo-*p*-toluol 2 rote, krystallinische Disazofarbstoffe des 3.5.3'.5'-Biresorcins dargestellt:

$$C_{12}H_8O_4(N_2.C_6H_5)_2 \text{ und } C_{12}H_8O_4(N_2.C_7H_7)_2.$$

Die Diazoreste nehmen vermutlich die Stellungen 2.2' ein, vielleicht auch 4.4'. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Biresorcin fiel ein bräunlicher Niederschlag aus, der aber nicht krystallisiert und als Nitrosoderivat charakterisiert werden konnte.

Das lösliche Phthalein.

Zu unseren Versuchen benutzten wir ein von der Firma Merck bezogenes Biresorcin. Nach Benedikt und Julius schmilzt dieser Körper unzersetzt bei 310°. Als wir versuchten, den Schmelzpunkt in der üblichen Weise zu bestimmen, trat immer Zersetzung ein, und zwar im Schwefelsäure-, Paraffin- und Kali-Natronsalpeterbade, bei offenem wie bei zugeschmolzenem Röhrchen. Auf Woodscher Legierung schmolz dagegen das Biresorcin glatt bei der angegebenen Temperatur. Man muß also, um den Schmelzpunkt ohne Zersetzung zu erreichen, rasch erhitzen.

Zur weiteren Identifizierung des Biresorcins führten wir die von Herzig und Zeisel[1]) angegebene Reaktion aus: der Körper löste sich, entsprechend ihren Angaben, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in Blauviolett umschlug. Dabei machten wir die Erfahrung, daß die Reaktion nur bei Anwendung einer bestimmten Menge Essigsäureanhydrid sicher eintritt; man setzt dieses daher allmählich zu, unter Vermeidung eines Überschusses. — Zugleich fanden wir, daß es gar nicht nötig ist, nach dem Zusatz des Essigsäureanhydrids zu erwärmen, weil bei der Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid von selbst beträchtliche Erwärmung eintritt.

Zur Darstellung des Phthaleins wurden nach den Angaben von Benedikt und Julius je 10 Tle. bei 120° getrocknetes Biresorcin mit 6.8 Tln. Phthalsäureanhydrid und 20 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden lang im Ölbad auf 120° erhitzt. Auch die Verarbeitung der Schmelze geschah wie bei Benedikt und Julius, wobei wir deren Angaben überall bestätigten.

[1]) M. 11, 421 [1890].

Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, erhielten wir das Phthalein in langen, dicken, nahezu farblosen, in Alkali mit tiefblauer Farbe löslichen Nadeln. Am Licht färbt es sich dunkel und ist daher vor dessen Einwirkung zu schützen. Auch gegen Säuredämpfe ist es empfindlich.

Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet [1]).

$C_{32}H_{22}O_{10}$. Ber. C 67.8, H 3.9.
$C_{20}H_{12}O_6$. » » 69.0, » 3.45.
Gef. » 69.5, 68.8, » 3.8, 3.7.

Die Molekulargewichtsbestimmung geschah nach der Siedemethode in Aceton (K = 17.1).

0.4080 g Sbst.: 15.47 g Aceton, $\Delta = 0.140°$. — 0.4114 g Sbst.: 9.75 g Aceton, $\Delta = 0.220°$.

$C_{32}H_{22}O_{10}$. Ber. M 566.
$C_{20}H_{12}O_6$. » » 348. Gef. M 322, 328.

Acetat, $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Das Phthalein wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das durch Wasser ausgefällte Produkt wurde aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert, indem man zu der heißen Lösung heißes Wasser zusetzte bis zur beginnenden Trübung und dann aufkochte. Beim Erkalten schied sich der Körper in großen, flachen, rhombenförmigen Krystallen ab. Schmp. 237—238°.

$C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Ber. C 65.1, H 3.9.
Gef. » 64.9, 65.2, » 4.1, 4.0.

Benzoat, $C_{20}H_8O_6(C_7H_5O)_4$, dargestellt mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Aus Eisessig, worin es leicht löslich ist, umkrystallisiert. Dicke, prismatische Nadeln. Schmp. 180—181°.

$C_{20}H_8O_6(C_7H_5O)_4$. Ber. C 75.4, H 3.7.
Gef. » 75.2, 75.4, » 3.75, 3.8.

Methyläther, $C_{20}H_8O_6(CH_3)_4$. 1 g Phthalein wurde in möglichst wenig Natronlauge (20 g NaOH auf 100 g H_2O) gelöst und allmählich unter fortwährendem Schütteln das Dreifache der theoretischen Menge Methylsulfat dazugegeben, bis ein dunkelvioletter Niederschlag entstand und die Farbe der Lösung von Blau über Violett in Rot bezw. Rotbraun überging. — Der in üblicher Weise abgeschiedene Äther wurde aus Eisessig, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden.

$C_{20}H_8O_6(CH_4)_4$. Ber. C 71.3, H 4.9, OCH_3 30.7.
Gef. » 70.7, 70.4, 70.9, » 5.1, 5.0, 5.15, » 29.7, 30.2.

Äthyläther, $C_{20}H_8O_6(C_2H_5)_4$, dargestellt wie der vorige mittels Äthylsulfat. Krystallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln und Blättchen. Schmp.

[1]) Die Originalzahlen wolle man in der Dissertation (s. o.) nachsehen.

223°. Derselbe Äther wurde auch mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas metallischem Natrium erhalten.

$C_{20}H_8O_6(C_2H_5)_4$.	Ber.	C 73.1,	H 6.1,	OC_2H_5 39.1.
	Gef.	» 72.7, 72.9,	» 6.2, 6.4,	» 38.9, 39.5.

Bromierung. Die Einwirkung von Brom wurde in Eisessiglösung vorgenommen, aber obgleich die Bedingungen mehrfach variiert und das Produkt gut krystallisiert erhalten wurde, führten die Analysen doch nicht zu dem erwarteten Tetrabromderivat, sondern sie stimmten annähernd auf ein Tribromphthalein. Das erhaltene Produkt, das sich aus der Bromierungslösung in feinen Nadeln abschied, wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Die Analysenwerte lagen zwischen 41.3 und 42.1 % Brom, während sich für $C_{20}H_8O_6Br_4$ 48.2 %, für $C_{20}H_9O_6Br_3$ 41.0 % Brom berechnet.

Das unlösliche Phthalein.

Bei den verschiedenen Schmelzen, welche die Darstellung des löslichen Phthaleins bezweckten, war jedesmal etwas in heißem Wasser unlösliches Nebenprodukt zurückgeblieben, welches gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Außerdem wurde aber auch die unlösliche Verbindung als Hauptprodukt dargestellt durch Kondensation von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid (1.5 g) mit 2 Mol. Biresorcin (4.4 g) in Gegenwart von 10 g konzentrierter Schwefelsäure. Man erhitzte im Ölbad 2 Stunden auf 120°, worauf die Schmelze mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Die anfangs etwas violett gefärbte Substanz wurde schließlich durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Alkohol (ohne Wasserzusatz) farblos erhalten. Zur Analyse wurde sie nochmals durch Lösen in Aceton und Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Die undeutlich krystallinische Verbindung hat keinen Schmelzpunkt. In Alkali löst sie sich mit blauer Farbe, die viel weniger intensiv ist als die des löslichen Phthaleins. Entsprechend den Angaben von Benedikt und Julius wird die Lösung durch Verdünnen entfärbt, darauf durch Kochen violett und beim Erkalten wieder farblos.

$C_{32}H_{22}O_{10}$.	Ber.	C 67.8,	H 3.9,	M 566.
$C_{32}H_{20}O_9$.	»	» 70.0,	» 3.7,	» 548.
	Gef.	» 69.8, 70.0,	» 3.8, 3.8,	» 466, 475.

Das Molekulargewicht konnte leider nicht genau bestimmt werden. Vermutlich liegt dies an einer Zersetzung der Substanz beim Sieden der Acetonlösung, wofür der Umstand spricht, daß die nach Beendigung der Molekulargewichtsbestimmung wiedergewonnene Substanz nach dem Trocknen noch kleinere Werte bei der Molekulargewichtsbestimmung gab.

Benzoat, $C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$, dargestellt mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Aus Chloroform und Äther wurde es in breiten Blättern erhalten. Schmp. 245—250°.

$C_{32}H_{14}O_9(C_7H_5O)_6$. Ber. C 75.75, H 3.8.
Gef. » 75.65, 75.4, » 3.7, 4.1.

Äthyläther, $C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$. Dargestellt mittels Äthylsulfat in alkalischer Lösung. Wurde aus Chloroformlösung auf Zusatz der 3—5-fachen Menge Äther in Nadeln erhalten. Schmp. 234—236°.

$C_{32}H_{14}O_9(C_2H_5)_6$. Ber. C 73.7, H 6.2.
Gef. » 73.1, 74.1, » 6.3, 5.9.

Bis-Benzolazo-biresorcin, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.N:N.C_6H_5$. 1.86 g Anilin (2 Mol.) wurden diazotiert und die Lösung allmählich unter Umschütteln in eine auf 0° abgekühlte, sodaalkalische Lösung von 2.18 g Biresorcin (1 Mol.) eingetropft. Es fiel ein roter Farbstoff aus, der aus Eisessig in dicken, rotbraunen, stahlblau glänzenden Nadeln krystallisierte.

$C_{12}H_8O_4(N_2C_6H_5)_2$.
Ber. C 67.6, H 4.3, N 13.2.
Gef. » 68.0, 68.0, 67.4, » 4.8, 4.5, 4.5, » 12.8, 12.8, 13.7.

Bis-*p*-toluolazo-biresorcin, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.N:N.C_6H_4.CH_3$. Darstellung wie bei dem vorigen. Der ausfallende rote Farbstoff krystallisierte aus Eisessig in feinen Nadeln. Er gleicht dem vorigen.

$C_{12}H_8O_4(N_2C_7H_7)_2$. Ber. C 68.7, H 4.9, N 12.35.
Gef. » 68.3, 68.5, » 5.2, 5.1, » 12.7, 12.6.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

348. Helmuth Scheibler und Alvin S. Wheeler: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VII[1]): Optisch-aktive Leucinsäure (α-Oxy-isocapronsäure) und ihre Verwandlung in α-Brom-isocapronsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die α-Oxyisocapronsäure entsteht leicht aus dem Leucin durch die Wirkung von salpetriger Säure und ist unter dem Namen der Leucinsäure längst bekannt. Bezüglich ihrer Eigenschaften, besonders aber ihres optischen Drehungsvermögens, bestehen in der Literatur

[1]) Vergl. früh. Mitteilungen: E. Fischer, B. **40**, 489 [1907]; E. Fischer und H. Scheibler, B. **41**, 889 [1908]; **41**, 2891 [1908]; **42**, 1219 [1909]; E. Fischer, H. Scheibler und R. Groh, B. **43**, 2020 [1910]; E. Fischer und H. Scheibler, Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. **26**, 566 (18. Mai 1911).

viele und starke Widersprüche[1]). Sie sind offenbar größtenteils durch die Qualität des verwandten Leucins verursacht, denn die aus den Proteinen isolierte Aminosäure ist nicht allein in der Regel teilweise racemisiert, sondern auch noch durch Isoleucin und Valin verunreinigt. Da wir für die Studien über Waldensche Umkehrung eine auch im optischen Sinne reine Leucinsäure brauchten, so haben wir auf Veranlassung von Prof. E. Fischer die synthetische α-Brom-isocapronsäure als Ausgangsmaterial gewählt. Die daraus entstehende Oxysäure haben wir mit Chinidin gespalten und glauben, so die linksdrehende Leucinsäure in reinem Zustande erhalten zu haben. Sie entsteht auch in ziemlich glatter Reaktion aus dem *l*-Leucin.

Wird der Ester der *l*-Leucinsäure mit Brom und Phosphor behandelt, so entsteht der rechtsdrehende α-Brom-isocapronsäureester, der schon von E. Fischer einerseits aus *l*-Leucinester mit Nitrosylbromid dargestellt wurde, während andererseits der linksdrehende α-Bromisocapronsäureester aus *l*-α-Bromisocapronsäure, dem Reaktionsprodukt von Nitrosylbromid auf *l*-Leucin, erhalten wurde[2]). Aus der nachfolgenden Zusammenstellung dieser Reaktionen ergibt sich, daß *l*-Leucin sowohl *d*- wie auch *l*-α-Bromisocapronsäureester liefern kann.

l-Leucin $\xrightarrow{(HNO_2)}$ *l*-Leucinsäure $\longrightarrow$ *l*-Leucinsäureester $\xrightarrow{(Br + P)}$ *d*-Bromisocapronsäureester.

l-Leucin $\longrightarrow$ *l*-Leucinester $\xrightarrow{(NO\,Br)}$ *d*-Bromisocapronsäureester.

l-Leucin $\xrightarrow{(NOBr)}$ *l*-Bromisocapronsäure $\longrightarrow$ *l*-Bromisocapronsäreester.

Darstelung der *dl*-Leucinsäure.

100 g käufliches α-Bromisocapronylbromid wurden mit 1357 ccm *n*-Natronlauge (3.5 Mol.) bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt und dann 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom ionisiert war. Nun wurde mit 194 ccm *n*-Schwefelsäure neutralisiert, auf dem Wasserbade stark eingeengt, dann mit 120 ccm 5-*n*. Schwefelsäure übersättigt und wiederholt ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein von Krystallen durchsetzter Sirup. Zur Reinigung wurde die Säure in das bekannte, gut krystallisierende Bariumsalz umgewandelt, dies durch 5-*n*. Schwefelsäure zerlegt und die Oxysäure wieder ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieb sie krystallisiert zurück. Die Ausbeute betrug 39.8 g oder 78% d. Th. Zur völligen Reinigung wurde in etwa der gleichen Menge wasserfreiem Äther gelöst und mit der 5-fachen Menge Petrol-

---

[1]) F. Röhmann, B. **30**, 1981 [1897]; B. Gmelin, H. **18**, 30 [1894].
[2]) E. Fischer, B. **40**, 502 [1907].

äther versetzt. Die Oxysäure krystallisiert dann bald in rhombischen Tafeln, die bei langsamer Krystallisation ziemlich groß werden. Der Schmelzpunkt lag bei 76—77°. Die Reinheit dieses Präparats wurde durch eine Analyse festgestellt.

Spaltung der *dl*-Leucinsäure in die optisch-aktiven Komponenten.

Die Spaltung gelang mit dem Brucin-, Chinin- und Chinidinsalz. In allen 3 Fällen krystallisiert zuerst das Salz der *l*-Leucinsäure. Am bequemsten ist die Operation bei Anwendung von Chinidin.

30 g unkrystallisierter *dl*-Leucinsäure wurden in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 84 g (1 Mol.) Chinidin (krystallalkoholhaltig) in 200 ccm Alkohol versetzt. Die Mischung wurde auf etwa 500 ccm eingeengt und bei Zimmertemperatur nach Zugabe einiger Impfkrystalle 15 Stunden aufbewahrt. Die Ausbeute an Chinidinsalz betrug etwa 45 g, das aber noch etwa zur Hälfte racemisch war. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol und viel Wasser wurde daraus 30 g Chinidinsalz oder etwa die Hälfte der theoretischen Menge erhalten, die einer Leucinsäure von $[\alpha]_D^{20} = -26.9^0$ (in alkalischer Lösung) entsprachen. Dieses Präparat war annähernd rein und wurde zur Weiterverarbeitung verwandt. Durch mehrmaliges verlustreiches Umkrystallisieren kommt man aber schließlich zu einer Oxysäure von $[\alpha]_D^{20} = -27.8^0$. Da erneute Krystallisation des Chinidinsalzes aus 1 Tl. Alkohol und 19 Tln. Wasser, wobei die Hälfte in der Mutterlauge blieb, keine höher drehende Säure lieferte, so scheint damit das Ende der Spaltung erreicht zu sein.

l-Leucinsäure. Das zweimal umkrystallisierte, fein gepulverte Chinidinsalz wurde mit einem Überschuß von *n*-Natronlauge 15 Minuten geschüttelt, die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chinidin abfiltriert, mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die durch Verdampfen des Äthers gewonnene Säure läßt sich ebenso wie der Racemkörper aus Äther + Petroläther umkrystallisieren. Sie scheidet sich hieraus in dünnen Prismen ab, die bei langsamer Krystallisation bedeutende Länge erreichen. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1609 g Sbst.: 0.3214 g CO_2, 0.1310 g H_2O.

$C_6H_{12}O_3$ (132.10). Ber. C 54.50, H 9.16.

Gef. » 54.48, » 9.11.

Die *l*-Leucinsäure sintert etwa von 78° an und schmilzt bei 81—82°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Racemkörper.

In wäßriger Lösung zeigt die Oxysäure eine nicht besonders starke Linksdrehung. Stärker ist das Drehungsvermögen des Na-

triumsalzes; daher eignet sich für die optische Bestimmung am besten die Lösung in überschüssiger *n*-Natronlauge.

0.1732 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.7622 g. $d^{20} = 1.044$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.85° (± 0.02°) nach links.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -27.8^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Nochmaliges Umkrystallisieren des entsprechenden Chinidinsalzes lieferte eine Oxysäure von gleichem Drehungsvermögen:

0.1321 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.3307 g. $d^{20} = 1.044$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.88° (± 0.02°) nach links.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -27.8^0 \ (\pm 0.2^0).$$

Von demselben Präparat wurde eine optische Bestimmung in wäßriger Lösung ausgeführt.

0.1219 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1.2366 g. $d^{20} = 1.010$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.04° (± 0.02°) nach links.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -10.4^0 \ (\pm 0.2^0).$$

d-Leucinsäure. Sie wurde aus den Mutterlaugen vor der Bereitung des *l*-leucinsauren Chinidins gewonnen, aber nur mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +11.9^0$ (in alkalischer Lösung). Die Säure bildet zwar mit Cinchonidin und anderen Alkaloiden krystallisierende Salze, durch welche sich aber das Drehungsvermögen nicht wesentlich steigern ließ. Wir haben deshalb auf die Reindarstellung verzichten müssen.

Bildung von *l*-Leucinsäure aus *l*-Leucin.

5 g *l*-Leucin von $[\alpha]_D^{20} = +15.8^0$ (in 5-proz. Lösung in 20-proz. Salzsäure) wurden in 57 ccm *n*-Schwefelsäure (1.5 Mol.) gelöst und bei 0° mit einer konzentrierten Lösung von 4 g Natriumnitrit (1.5 Mol.) allmählich im Laufe von einer Stunde versetzt. Nachdem die Flüssigkeit noch 2 Stunden bei 0° und dann noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde im Extraktionsapparat ausgeäthert und die in den Äther übergehende Oxysäure in das leicht krystallisierende Bariumsalz verwandelt. Die ursprüngliche wäßrige Lösung haben wir nochmals bei 0° mit 5.7 ccm 5-*n*. Schwefelsäure und 2 g Natriumnitrit behandelt, von neuem ausgeäthert und die Oxysäure

ebenfalls in das Bariumsalz übergeführt. Seine Menge betrug bei der Hauptreaktion 4.9 g und bei der zweiten Reaktion 0.6 g, die Gesamtausbeute also 5.5 g oder 72 % der Theorie. Verschiedene Krystallisationen des Bariumsalzes gaben Oxysäure von fast gleichem Drehungsvermögen. Die ersten Krystallisationen (4.1 g) hatten $[\alpha]_D^{20} = -27.7^0$, die zweite Krystallisation (0.8 g) -25.9^0. Daraus folgt, daß die Wirkung der salpetrigen Säure ziemlich glatt und ohne wesentliche Racemisation vonstatten geht.

Das aus Wasser umkrystallisierte Bariumsalz wurde analysiert. Nach 24-stündigem Trocknen an der Luft ist es krystallwasserfrei.

0.1513 g Sbst.: 0.0754 g $BaCO_3$.

$(C_6H_{11}O_3)_2Ba$ (399.55). Ber. Ba 34.38. Gef. Ba 34.68.

Die aus den ersten Krystallisationen des Bariumsalzes gewonnene *l*-Leucinsäure hatte nach dem Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther den Schmp. 81—82°. Die optische Untersuchung hatte folgendes Resultat:

0.1265 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.2825 g. $d^{20} = 1.044$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.85° (± 0.02°) nach links.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -27.7^0 \ (\pm 0.2^0).$$

In entsprechender Weise liefert *d*-Leucin bei der Einwirkung von salpetriger Säure die rechtsdrehende Oxysäure. Da optisch-reine *d*-Leucinsäure durch Spaltung des Racemkörpers nicht zu erhalten war, so ist diese Methode zu ihrer Darstellung am besten geeignet. Die aus *d*-Leucin von $[\alpha]_D^{20} = -13.5^0$ (in 5-prozentiger Lösung in 20-prozentiger Salzsäure) erhaltene Oxysäure schmolz bei 80° und hatte folgendes Drehungsvermögen:

0.1368 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.5040 g. $d^{20} = 1.044$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.50° (± 0.02°) nach rechts.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +26.3^0 \ (\pm 0.2^0).$$

dl-Leucinsäure-äthylester.

Seine Darstellung gelang leicht nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier[1]) durch 4-stündiges Kochen am Rückflußkühler von 5 g *dl*-Leucinsäure mit 15 g alkoholischer Salzsäure von 1.5 %. Dann wurde in etwa die 5-fache Menge Wasser eingegossen, der ab-

[1]) B. 28, 3252 [1895].

geschiedene Ester mit Äther extrahiert und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach einmaliger Destillation betrug die Menge 4.85 g oder 80 % der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals nach vorherigem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert, Sdp. 80—81° unter 16 mm Druck.

0.1801 g Sbst.: 0.3956 g CO_2, 0.1630 g H_2O.

$C_8H_{16}O_3$ (160.13). Ber. C 59.95, H 10.07.
Gef. » 59.91, » 10.13.

Der Ester hat einen schwachen, angenehmen Geruch, ist in Wasser schwer löslich, aber in Alkohol und Äther leicht löslich.

l-Leucinsäure-äthylester.

In Bezug auf Darstellung und Eigenschaften ist er dem inaktiven Produkt äußerst ähnlich. Die verwandte *l*-Leucinsäure hatte $[\alpha]_D^{20} = -26.9^0$. Unter 12 mm Druck war der Siedepunkt bei 79—80°.

0.1606 g Sbst.: 0.3532 g CO_2, 0.1459 g H_2O.

$C_8H_{16}O_3$ (160.13). Ber. C 59.95, H 10.07.
Gef. » 59.98, » 10.17.

Der Ester drehte im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 10.68° (± 0.02°) nach links. $d^{20} = 0.965$.

Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -11.07^0 \ (\pm 0.02^0).$$

Dieses Präparat wurde durch 12-stündiges Schütteln mit 2 Mol. *n*-Natronlauge verseift, dann angesäuert und die Oxysäure mit Äther extrahiert. Sie hatte $[\alpha]_D^{20} = -26.9^0$. Unter der Annahme, daß die spez. Drehung der reinen *l*-Leucinsäure —27.8° beträgt, berechnet sich für den Äthylester $[\alpha]_D^{20} = -11.44^0$.

Verwandlung von Leucinsäureester in α-Brom-isocapronsäureester.

Bei dem Versuch, das Hydroxyl des Esters mit Hilfe von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid durch Chlor zu ersetzen, sind wir auf Schwierigkeiten gestoßen, ohne den Grund dafür auffinden zu können; dagegen gelang der Ersatz durch Brom auf folgende Art:

2.5 g *dl*-Leucinsäureäthylester wurden mit 0.5 g rotem Phosphor (1 Atom) innig gemengt und unter Kühlung mit einer Kältemischung und Schütteln 3.7 g Brom (3 Atome) langsam zugetropft. Bald begann eine lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach 3-stündigem Stehen bei 0° wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 15

Stunden bei Zimmertemperatur (15—20°) aufbewahrt, dann das Produkt mit Wasser und Natriumbicarbonat unter Kühlung mit Eis behandelt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde durch zweimaliges Fraktionieren reiner *dl*-α-Bromisocapronsäureäthylester gewonnen. Der Siedepunkt lag bei 86—87° unter 11 mm Druck. Die Ausbeute betrug nur 1.25 g oder 36 % der Theorie.

0.1537 g Sbst.: 0.2436 g CO_2, 0.0964 g H_2O. — 0.2036 g Sbst.: 0.1703 g AgBr.

$C_8H_{15}O_2Br$ (223.04). Ber. C 43.04, H 6.78. Br 35.83.
Gef. » 43.23, » 7.02, » 35.60.

Derselbe Versuch, mit *l*-Leucinsäureester ausgeführt, gab den rechtsdrehenden α-Brom-isocapronsäureester. Der Siedepunkt lag bei 91—92° unter 18 mm Druck. Aus 2 g *l*-Leucinsäureester von $[\alpha]_D^{20} = -11.07°$ wurden 1.0 g oder 36 % der Theorie *d*-Bromisocapronsäureäthylester erhalten. Nach zweimaligem Fraktionieren wurde analysiert.

0.1916 g Sbst.: 0.1598 g AgBr.

$C_8H_{15}O_2Br$ (223.04). Ber. Br 35.83. Gef. Br 35.49.

Der Ester drehte im ½-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 24.37° (± 0.02°) nach rechts. $d^{20} = 1.22$. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 40.0°.$$

Für den *l*-α-Bromisocapronsäureäthylester wurde $[\alpha]_D^{20} = -43.1°$ angegeben. Doch ist der Wert zu gering, da schon die angewandte *l*-α-Bromisocapronsäure zu 16 % racemisch war[1]). — Es findet also bei dem Ersatz der Hydroxylgruppe des aktiven α-Oxyisocapronsäureesters durch Brom teilweise Racemisation statt. Bei der Wiederholung des Versuches, der zunächst in der Kälte, dann aber bei einer Zimmertemperatur von 25—28° ausgeführt wurde, war der Betrag der Racemisation noch bedeutender. Der Ester drehte im ½-dm-Rohr 13.23° nach rechts; mithin $[\alpha]_D = -21.7°$.

---

[1]) E. Fischer, B. **40**, 502 [1907].

349. H. Bauer und H. Dieterle: Über die Bromide des Anisal-cinnamal-aceton.

[III. Mitteilung zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung.]

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Anisal-cinnamal-aceton sind drei Möglichkeiten für die Bromaddition gegeben:

1. Das Brom wird an der dem Anisalrest benachbarten Doppelbindung addiert; es entsteht das Bromid folgender Konstitution:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.OCH_3.$$

2. Das Brom wird an der konjugierten Doppelbindung in Stellung 1.4 addiert:

$$C_6H_5.CHBr.CH:CH.CHBr.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3.$$

3. Das Brom wird an der konjugierten Doppelbindung entweder in 1.2- oder 3.4-Stellung addiert:

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_5$$

oder $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3.$

Wenn nun die Addition von einem Molekül Brom an dieses dreifach ungesättigte Keton nach 1. also an der der Anisylgruppe benachbarten Doppelbindung erfolgt, so müßte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche Hell und Bauer[1]) bei den Bromiden des Isoeugenoläthyläthers gemacht haben, das α-ständige Bromatom sich leicht gegen Oxyalkyl austauschen lassen. Dies ist auch tatsächlich bei dem Dibromid des Anisal-cinnamal-acetons der Fall. Wird es mit Methylalkohol ca. 1/4 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, so wird das Bromatom gegen die Methoxygruppe ausgetauscht, es bildet sich ein Bromhydrinäther. Extrahiert man diesen nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Äther, so kann man in der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat Bromionen nachweisen. Das letztere gilt auch bei der Einwirkung von absolutem Äthylalkohol; das Reaktionsprodukt selbst konnte aber nicht isoliert werden, da es ein dickes Öl war, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Auch gegen den Acetylrest läßt sich dieses eine Bromatom austauschen, wenn man eine alkoholische Lösung des Bromids bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ebensolchen von Magnesiumacetat schüttelt; die Ausbeute ließ allerdings zu wünschen übrig, aber das Acetat selbst war faßbar und konnte analysiert werden.

Obwohl also nach diesen Versuchen alle Anzeichen darauf hindeuteten, daß die Bromaddition an der dem Anisylrest benachbarten

[1]) B. 37, 1128 [1904].

Äthylenbindung stattgefunden hat, so suchten wir dies durch weitere Untersuchungen zu bestätigen. Wir oxydierten daher das Dibromid mit Permanganat in Acetonlösung bei niederer Temperatur, jedoch konnten hierbei außer Anissäure keine faßbaren Oxydationsprodukte erhalten werden. Dies war aber möglich, sobald man nicht das Dibromid, sondern den daraus erhaltenen Bromhydrinäther einer solchen Oxydation unterwarf. Es resultierte einerseits Anisaldehyd, und andererseits konnte eine Säure erhalten werden, welche sich auf Grund der Analyse und ihrer sonstigen Eigenschaften als identisch erwies mit der von E. Fischer[1]) aus Phenylbromdioxybuttersäure erhaltenen γ-Phenyl-α,β,γ-trioxy-buttersäure, $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH)COOH$, bezw. deren Lacton erwies.

Diese Beobachtung ergänzt die aus dem Verhalten des Dibromids abgeleitete Annahme, daß die Bromaddition an der dem Anisylrest benachbarten Doppelbindung stattfindet, denn die Bildung der γ-Phenyltrioxybuttersäure erklärt sich am einfachsten durch direkte Addition von Sauerstoff bezw. Hydroxyl an der konjugierten Doppelbindung, welche eben dann mit Brom nicht in Reaktion getreten ist.

Außer dem Dibromid konnten wir auch ein Tetrabromid von dem Anisal-cinnamal-aceton erhalten, wogegen ein Hexabromid nicht gefunden werden konnte.

Wir legten nun bei diesen Arbeiten noch besonderen Wert auf die Aufarbeitung der Mutterlaugen, ausgehend von dem Gedanken, daß neben dem als Hauptprodukt entstandenen Dibromid in geringer Menge das eine oder andere isomere Dibromid gebildet werden könnte und dann beim Aufarbeiten der Mutterlaugen gefunden würde. Diese Untersuchung führte zu keinem isomeren Dibromid; dagegen konnte eine geringe Quantität von Tetrabromid isoliert werden, und zwar von dem gleichen, welches auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Anisal-cinnamal-aceton entseht.

Daß bei der Addition von 4 Atomen Brom zwei an der der Anisylgruppe benachbarten Äthylenbindung addiert werden, geht daraus hervor, daß das Tetrabromid ebenfalls ein Bromatom gegen Oxyalkyl austauscht und einen Tribromhydrinäther liefert, und zwar denselben Tribromhydrinäther, den man auch erhält, wenn von dem Monobromhydrinäther noch 1 Mol. Brom addiert wird. Diesem Tribromhydrinäther kann durch Kochen mit wasserfreiem Pyridin 1 Mol. Bromwasserstoff entzogen werden.

Nach diesen Untersuchungen nimmt also in dem Anisal-cinnamal-aceton diejenige Kohlenstoffdoppelbindung, welche der Ani-

[1]) B. **25**, 2557 [1892].

sylgruppe benachbart ist, bei der Bromaddition eine bevorzugte Stellung ein.

Experimentelles.

Anisal-cinnamal-aceton,
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

1. Aus Anisaldehyd und Cinnamal-aceton.

Das zu diesem Zweck verwendete Cinnamal-aceton wurde nach der Vorschrift von Scholtz und Einhorn[1]) mit der geringen Abänderung hergestellt, daß man doppelt so viel Kalilauge nimmt und bei etwas oberhalb der Zimmertemperatur, 25—30°, digeriert; die Ausbeute war dann gut, ca. 80 % der Theorie.

30.0 g Cinnamal-aceton wurden in 100 g Äthylalkohol gelöst, 26.0 g Anisaldehyd zugegeben und dann mit 10 g 10-prozentiger Kalilauge unter heftigem Umschütteln versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Abgesaugt und aus Äthylalkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, stellt es gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 138—139° dar. Konzentrierte Salzsäure färbt es dunkelkarmoisinrot, konzentrierte Schwefelsäure gelb.

2. Aus Anisal-aceton und Zimtaldehyd.

35 g Anisal-aceton werden mit 26 g Zimtaldehyd vermischt und mit Hilfe von 100 g Alkohol auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht. Hierzu gibt man 15 g 10-prozentiger Kalilauge unter Umschütteln zu, worauf sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet. Das auf diese Weise hergestellte Präparat zeigt dieselben Eigenschaften, wie das nach 1. hergestellte.

0.2015 g Sbst.: 0.6089 g CO_2, 0.1152 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.6010 g CO_2, 0.1123 g H_2O.

Ber. C 82.7, H 6.2.
Gef. » 82.7, » 6.4, 6.3.

Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.OCH_3$.

4 g Anisal-cinnamal-aceton wurden in 125 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen 100 ccm Äther zugegeben, wobei Sorge getragen wird, daß es sich nicht mehr krystallinisch ausscheidet. Zu der gut abgekühlten Lösung gibt man dann 1 ccm Brom tropfenweise zu und gießt die Lösung in einen mit Wasser zur Hälfte angefüllten Scheidetrichter. Durch Waschen der Ätherschicht mit

[1]) B. 28, 1726 [1895].

Wasser wird die Essigsäure entfernt, zugleich scheidet sich aber auch das Dibromid als weiße Masse unterhalb der Ätherschicht ab. Man saugt ab, wenn alle Essigsäure ausgewaschen ist, preßt auf Ton ab und krystallisiert nach völligem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um.

Kleine, feine, farblose Nädelchen. Schmp. 139—140°. Löslich in Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

0.1530 g Sbst.: 0.2995 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1180 g Sbst.: 0.0978 g AgBr.

Ber. C 53.3, H 4.0, Br 35.1.
Gef. » 53.29, » 4.2, » 35.3.

Anisal-cinnamal-aceton-tetrabromid,
$C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_4.OCH_3$.

Die Herstellung des Tetrabromids geschah in derselben Weise, wie diejenige des Dibromids, nur daß man auf 4 g Anisal-cinnamal-aceton eben statt 1 ccm Brom 2 ccm Brom = 2 Moleküle zur Reaktion brachte. Das Tetrabromid stellt feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 155—156° dar. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther.

0.2105 g Sbst.: 0.3058 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 0.2396 g AgBr.

Ber. C 39.4, H 2.9, Br 52.4.
Gef. » 39.6, » 3.0, » 52.3.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,
(1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienon-5),
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.

2 g feingepulvertes Dibromid werden zu 30 g Methylalkohol zugegeben und ca. 8—10 Minuten gekocht, wobei alles in Lösung geht und die Lösung eine braune Farbe annimmt. Man filtriert dann in flache Krystallisierschalen und läßt eindunsten. Nach einiger Zeit scheidet sich der Bromhydrinäther des Anisal-cinnamal-acetons in hellgelben Krystallen ab, welche abgesaugt und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Hellgelbe Tafeln mit abgeflachten Ecken. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauvioletter Farbe löslich; konzentrierte Salzsäure wird gelb gefärbt.

0.1425 g Sbst.: 0.3290 g CO_2, 0.0679 g H_2O. —0.1157 g Sbst.: 0.0543 g AgBr.

Ber. C 62.8, H 5.2, Br 19.95.
Gef. » 62.9, » 5.3, » 19.97.

Einwirkung von Magnesiumacetat auf das Anisal-cinnamal-aceton-dibromid,

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CH(O.C_2H_3O).C_6H_4.OCH_3$.

5 g Dibromid und 10 g Magnesiumacetat werden auf dem Wasserbad in 150 ccm Alkohol gelöst, die Lösung in ein Glasstöpselglas filtriert und sechs Stunden in einem Schüttelapparat geschüttelt; man gibt dann vorsichtig Wasser zu, äthert aus und destilliert den Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ab. Die hinterbleibende Schmiere wird mit Alkohol angerieben und erstarrt nach einigen Tagen völlig; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Acetat als derbe, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 78—79°. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Petroläther, nicht in Wasser.

0.1543 g Sbst.: 0.3468 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.1970 g Sbst.: 0.0856 g AgBr.

Ber. C 61.5, H 4.8, Br 18.6.
Gef. » 61.4, » 4.9, » 18.5.

Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,

$C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.

2 g Bromhydrinäther werden in 100 g Eisessig gelöst und in Eis gekühlt, alsdann fügt man tropfenweise 0.33 ccm Brom = 1 Molekül zu und gießt unter Umrühren in $^1/_2$ l kaltes Wasser. Nach einiger Zeit hat sich das gesamte Bromadditionsprodukt an der Oberfläche abgeschieden, so daß die größte Menge der Flüssigkeit abgehebert werden kann, zuletzt saugt man auf einem Saugfilter ab und krystallisiert nach dem Abpressen auf Ton und völligem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff um. Der so entstandene Tribromhydrinäther bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 176—177.5°. Er ist leicht löslich in kochendem Methylalkohol, schwer in kaltem; löslich in Aceton, Petroläther, Alkohol, Äther.

Denselben Tribromhydrinäther erhielten wir auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anisal-cinnamal-aceton-tetrabromid, indem wir das letztere in Methylalkohol auf dem Wasserbad lösten, 15 Minuten lang erhitzten und abfiltrierten.

Durch Kochen mit Methylalkohol wird der Tribromhydrinäther nicht verändert; er besitzt also kein Bromatom mehr, das sich gegen eine Methoxygruppe austauschen läßt.

0.1283 g Sbst.: 0.2110 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1055 g Sbst.: 0.1060 g AgBr.

Ber. C 74.92, H 3.7, Br 42.78.
Gef. » 44.85, » 3.83, » 42.7.

Einwirkung von Pyridin auf das Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,
$C_6H_5.CH:CH.CBr:CH.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.

2.0 g Tribromhydrinäther werden mit 15 g Pyridin am Rückflußkühler 20 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure gegossen und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine schwarzbraune Schmiere, welche aber beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte; feine, gelbbraune Blättchen, Schmp. 174—175°. Die Analyse ergab, daß durch die Einwirkung von Pyridin ein Mol Bromwasserstoff abgespalten wurde. Das Reaktionsprodukt ist ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Essigester, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Benzoesäure und Anissäure.

0.1120 g Sbst.: 0.2160 g CO_2, 0.0438 g H_2O.

Ber. C 52.5, H 4.2, Br 33.3.
Gef. » 52.4, » 4.4, » 33.25.

Oxydation des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5.

Eine Lösung von 2 g Bromhydrinäther in Aceton wurden mit einer ebensolchen von 6 g Kaliumpermanganat versetzt und einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich reichlich Mangansuperoxyd abgeschieden, und die überstehende Flüssigkeit war farblos. Man filtriert und destilliert das Aceton ab, gibt Wasser zu und unterwirft das Gemenge der Wasserdampf-Destillation. Das Destillat enthielt ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Geruch nach Anisaldehyd. Es wurde ausgeäthert und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, weiße Blättchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 122—123° zeigten und so als das Phenylhydrazon des Anisaldehyds erkannt werden konnten.

Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab:

0.1309 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 758 mm).

Phenylhydrazon des Anisaldehyds. Ber. N 12.4. Gef. N 12.6.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil wurde nach dem Erkalten ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieben weiße Krusten, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wurden. Man erhält dann die Substanz in feinen, weißen Nädelchen vom Schmp.

115—117°. Die Analyse ergab, daß es sich um das Lacton der γ-Phenyl-α,β,γ-trioxy-buttersäure,

$$C_6H_5.CH.CH(OH).CH(OH).CO,$$
$$|\underline{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}O$$

handelt. Leicht löslich in kochendem Wasser, Äther, Alkohol; fast unlöslich in kaltem Wasser.

0.145 g Sbst.: 0.3301 g CO_2, 0.067 g H_2O.

Ber. C 61.85, H 5.2.
Gef. » 62.2, » 5.2.

Stuttgart, Juli 1911. Lab. für reine und pharmaz. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

350. H. Bauer und H. Dieterle: Beitrag zur Pyrazolin-Umlagerung ungesättigter Hydrazone.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Bei der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Untersuchung hatten wir verschiedene ungesättigte Ketone erhalten und zur Charakterisierung derselben auch ihre Phenylhydrazone hergestellt. Wie nun Auwers[1]) in einigen Publikationen mitgeteilt hat, lassen sich die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen durch Kochen mit Eisessig in Pyrazolinderivate überführen. Allgemein ist jedoch nach den Resultaten der Untersuchungen von Auwers diese Reaktion nicht; es gibt Ketone, bei denen das Hydrazon überhaupt nicht faßbar ist, wobei also die Pyrazolinbildung sofort eintritt, und es gibt andererseits Ketone, deren Hydrazone sich durch Kochen mit Eisessig nicht umlagern lassen. Ähnliche Beobachtungen haben wir auch bei den von uns hergestellten und untersuchten Ketonen gemacht.

Das Anisal-cinnamal-aceton, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$, gibt mit Phenylhydrazin direkt das Pyrazolinderivat; das entsprechende Hydrazon ließ sich nicht fassen. Diese leichte Pyrazolinbildung findet aber nicht mehr statt, wenn man statt dem Anisalrest einen Benzalrest in das Molekül einführt. Das Benzal-cinnamal-aceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$, gibt ein

[1]) B. **41**, 4230 [1908]; **42**, 4411 [1909].

Hydrazon, welches auch selbst bei 4-stündigem Kochen mit Eisessig nicht in ein Pyrazolinderivat übergeht.

Für die Pyrazolinbildung beim Anisal-cinnamal-aceton kommen aber zwei Möglichkeiten in Betracht; die Umlagerung vollzieht sich mit Hilfe einer Äthylenbindung der konjugierten Doppelbindung oder mit Hilfe der dem Anisalrest benachbarten Äthylenbindung, so daß folgende zwei Formulierungen für das auf diese Weise erhältliche Pyrazolinderivat in Betracht zu ziehen sind:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.\dot{C}H.CH_2.\ddot{C}.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \\ \qquad\quad C_6H_5.N\text{———}N \end{array}$$

$$\text{oder}\quad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4.CH:CH.\ddot{C}.CH_2.\dot{C}H.CH:CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N\text{——}N.C_6H_5 \end{array}$$

Der Nachweis, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, ließ sich leicht durch die Oxydation desselben erbringen. Bei der Einwirkung einer 2-prozentigen, wäßrigen Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad erhält man ein Säuregemisch, das bei der Destillation mit Wasserdampf in eine flüchtige und in eine nfcht flüchtige Säure getrennt werden kann. Die flüchtige Säure konnte am Schmelzpunkt und durch ihren Äthylester leicht als Benzoesäure erkannt werden, wogegen die nicht flüchtige Säure auf Grund der Analyse als eine bisher unbekannte 1-Phenyl-5-anisyl-pyrazol-3-carbonsäure anzusprechen ist. Diese Säure kann aber nur bei der Oxydation eines Pyrazolinderivats der Formel I entstehen, denn bei demjenigen der Formel II müßte die bekannte 1-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure entstehen.

Da sich durch diese Untersuchung also ergeben hat, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anisal-cinnamal-aceton die dem Anisalrest benachbarte Doppelbindung an der Pyrazolinbildung beteiligt ist, also diejenige Doppelbindung, welche bei der Einwirkung von Brom ebenfalls eine bevorzugte Stellung einnimmt, so war wohl von vornherein anzunehmen, daß bei denjenigen Derivaten des Anisal-cinnamal-acetons, welche diese Doppelbindung nicht mehr enthalten, keine Pyrazolinbildung stattfindet. Demgemäß lieferten auch der Bromhydrinäther des Anisal-cinnamal-acetons, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$, und der Tribromhydrinäther desselben, $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$, kein Pyrazolinderivat; dagegen konnte beim Ersatz des Anisylrestes durch den Furylrest, also beim Fural-cinnamal-aceton, wieder ein Pyrazolinderivat erhalten werden.

1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-anisyl-pyrazolin,

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C.CH_2.CH.C_6H_4.OCH_3.$
N——N.C_6H_5

2 g Anisal-cinnamal-aceton werden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 20 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und fünf Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Mischung wird in eine Krystallisierschale gegossen und in einem Exsiccator stehen gelassen; nach einiger Zeit haben sich braungelbe Krystalle abgeschieden, welche auf Ton abgepreßt werden. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält so gelbe Krystalle vom Schmp. 155—156°. Die alkoholische Lösung zeigt eine starke, grüne Fluorescenz; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüngelber Farbe, zeigt, mit nitroser Schwefelsäure versetzt, die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion. In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0.1836 g Sbst.: 0.5492 g CO_2, 0.1053 g H_2O. — 0.2563 g Sbst.: 16 ccm N (14°, 762 mm).

Ber. C 81.8, H 6.5, N 7.3.
Gef. » 81.66, » 6.4, » 7.44.

1-Phenyl-5-anisyl-pyrazol-3-carbonsäure,

$CH_3O.C_6H_4.C:CH.C.COOH.$
C_6H_5.N——N

2 g obiges Pyrazolin werden in einer flachen Porzellanschale mit 100 ccm 2-prozentiger, wäßriger Kaliumpermanganatlösung übergossen und auf dem Wasserbad unter öfterem Umrühren eingedampft. Man setzt dann von neuem wieder 100 ccm der Permanganatlösung zu und fährt mit dieser Operation solange fort, bis 9.0 g Permanganat angewandt sind. Hierauf gibt man kochendes Wasser zu, filtriert vom Braunstein ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf, wodurch die entstandene Benzoesäure entfernt wird. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet dann feine, weiße Nadeln vom Schmp. 178—179°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, kochendem Wasser; sehr schwer in kaltem Wasser.

0.1013 g Sbst.: 0.2560 g CO_2, 0.0489 g H_2O. — 0.1305 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 68.9, H 5.4, N 9.46.
Gef. » 68.85, » 5.39, » 9.69.

Das Kupfersalz der Säure, $(C_{17}H_{15}N_2O_3)_2Cu$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, grüne, feine Nädelchen.

0.3491 g Sbst.: 0.4214 g Cu_2S.

$(C_{17}H_{15}N_2O_3)_2Cu$. Ber. Cu 9.63. Gef. Cu 9.64.

Hydrazon des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.
$N.NH.C_6H_5$

2 g 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienon-5 werden in 30 ccm Eisessig gelöst und nach dem Zusatz von 0.5 g Phenylhydrazin ca. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich das Hydrazon zum Teil schon ausscheidet. Man gießt dann in eine Krystallisierschale, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Schmp. 201—202.5°. Ist in Alkohol, Äther, Aceton löslich, schwer in Petroläther. Die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion gibt es nicht, dagegen liefert es bei der Einwirkung von Natriumamalgam reichliche Mengen von Anilin.

0.1543 g Sbst.: 0 3735 g CO_2, 0.0768 g H_2O. — 0.1920 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 761 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.0625 g AgBr.

$C_{27}H_{27}O_2N_2Br$. Ber. C 65.99, H 5.5 , N 5.7, Br 16.3.
Gef. » 66.00, » 5.57, » 5.8, » 16.3.

Hydrazon des Dibromids des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,

$C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.C.CHBr.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.
$N.NH.C_6H_5$

2 g Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5 werden in 30 ccm Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 0.5 g Phenylhydrazin zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert in eine Krystallisierschale und läßt erkalten; hierbei scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 181—182°. Die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion konnte nicht erhalten werden, dagegen die von Auwers empfohlene Reaktion mit Natriumamalgam.

Löst sich in gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht zu leicht.

0.1545 g Sbst.: 0.2825 g CO_2, 0.0540 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 0.1140 g AgBr. — 0.3060 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{27}H_{27}O_2Br_3N_2$. Ber. C 49.8, H 4.1, Br 36.9, N 4.3.
Gef. » 49.7, » 3.9, » 36.9, » 4.1.

Hydrazon des Benzal-cinnamal-acetons,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.\underset{\displaystyle N.NH.C_6H_5.}{\overset{}{C}}.CH:CH.C_6H_5.$$

2 g Benzal-cinnamal-aceton werden in 50 ccm Alkohol gelöst, 0.5 g Phenylhydrazin zugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich beim Erkalten in gelbbraunen Plättchen aus, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 111—112°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prächtig karmoisinroter Farbe; leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Durch längeres Kochen mit Eisessig konnte keine Umlagerung in ein Pyrazolin erhalten werden.

0.1484 g Sbst.: 0.4670 g CO_2, 0.0839 g H_2O. — 0.1614 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{25}H_{22}N_2$. Ber. C 85.71, H 6.28, N 8.0.
Gef. » 85.82, » 6.3, » 8.2.

Furfural-cinnamal-aceton,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_4H_3O.$$

8 g Cinnamal-aceton wurden in 60.0 g Äthylalkohol gelöst, dann fügt man 4.0 g frisch destilliertes Furfurol hinzu und filtriert dieses Gemenge in eine Lösung von 100 g Alkohol, 250 g Wasser und 20 g Natronlauge. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen ab, die man aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 97—98° In konzentrierter Salpetersäure lösen sie sich mit intensiv roter Farbe. Leicht löslich in heißem Alkohol, etwas schwieriger in Äther, in Aceton und Petroläther.

1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-furyl-pyrazolin,

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C.CH_2.CH.C_4H_3O$$
$$N\text{———}N.C_6H_5$$

5.0 g Furfural-cinnamal-aceton löst man in 40.0 g Eisessig und fügt 2.0 g Phenylhydrazin zu; nachdem man das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt hat, filtriert man ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Feine, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Äther. Schmp. 165—166°. Sie zeigen sehr starke Fluorescenz. Sie geben die Knorrsche Pyrazolin-Probe.

0.2010 g Sbst.: 0.5991 g CO_2, 0.1078 g H_2O. — 0.2030 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 741 mm).

Ber. C 81.05, H 5.8, N 8.2.
Gef. » 81.29, » 6.0, » 8.5.

Der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat unterworfen, lieferte dieses Pyrazolinderivat einesteils eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure: die 1-Phenyl-pyrazol-3.4-dicarbonsäure vom Schmp. 250—255° und andererseits Benzoesäure, welche durch den Schmelzpunkt und ihren Äthylester bestimmt wurde.

Stuttgart, Juli 1911. Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

---

351. H. Rupe und W. Kerkovius: Tetramethyl-cyclo-heptatrien.

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Vor 5 Jahren erhielten Rupe und Liechtenhan[1]) beim Behandeln von Carvon mit Magnesiummethyljodid einen dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Methyl-menthatrien, für welchen sie die Formel I. als die wahrscheinlichste hielten, weil die Verbindung sich mit Natrium und Amylalkohol reduzieren ließ, wie das β-Phellandren[2]). Fast zur gleichen Zeit beschrieben auch Klages und Sommer[3]) diesen Körper; sie erteilten ihm zuerst wegen der leichten Umlagerung in ein Benzolderivat (Methyl-cymol) die Formel II., änderten diese aber später in III. um, weil die für die molekulare Refraktion des Methyl-menthatriens gefundene, verhältnismäßig kleine Exaltation mit einer Formel unvereinbar sei, die eine konjugierte doppelte Bindung enthält. — Bei Gelegenheit einer Revision der ersten Arbeit schlossen sich Rupe und Emmerich[4]) der Beweisführung von Klages vorläufig an, mit dem Vorbehalte einer nochmaligen Untersuchung des Menthatriens und seiner Konstitution.

Im Verlaufe ihrer ausgezeichneten Arbeiten über Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege zogen Auwers und Eisenlohr[5]) auch das Methyl-menthatrien zur Untersuchung heran. Sie kamen zu dem Schluß, daß bei einer Exaltation von +0.45 für M_D der Kohlenwasserstoff sehr wohl eine der beiden Formeln I. oder II. mit konjugierter doppelter Bindung haben könne, denn beide besitzen eine »zweifach

---

[1]) Rupe und Liechtenhan, B. 39, 1119 [1906].

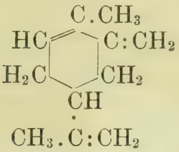
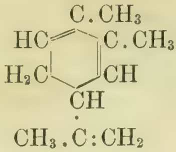
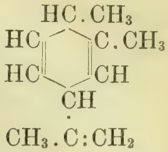
[2]) Semmler, B. 36, 1053, 1753 [1903].

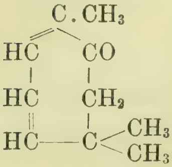
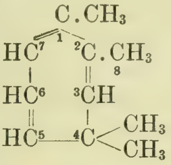
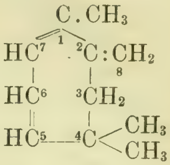
[3]) Klages und Sommer, B. 39, 2306 [1906]; 40, 2360 [1907]

[4]) Rupe und Emmerich, B. 41, 1393 [1908].

[5]) Auwers und Eisenlohr, B. 43, 806, 827, 3076 [1910]; Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 65 [1910].

gestörte« Konjugation, das heißt an den zentralen Kohlenstoffatomen befinden sich Alkyl-Seitenketten. Solche hydrocyclische Kohlenwasserstoffe zeigen aber nach Auwers und Eisenlohr nur eine mäßige Exaltation des Lichtbrechungsvermögens. Ein Körper von der Formel III. dagegen müßte eine ganz normale Refraktion aufweisen.

I.  II.  III. 

IV.  V.  VI.  .

Es war schon längere Zeit unsere Absicht, die Arbeiten über das Methylmenthatrien wieder aufzunehmen; vorher aber suchten wir nach einer zweiten analogen Verbindung mit drei Doppelbindungen, aber von größerer Beständigkeit, als das Methylmenthatrien. Wir fanden eine solche in einem Kohlenwasserstoff, der sich vom Eucarvon ableitet.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Eucarvon IV. mußte eine Verbindung entstehen (aus dem zunächst gebildeten tertiären Alkohol), deren Konstitution von vornherein ziemlich sicher war. Sie muß die Formel V. oder VI. besitzen, da die Lückenbindungen nicht gut eine andere Lage einnehmen können. Zwischen diesen beiden Formeln kann zurzeit nicht entschieden werden. Die Verhältnisse liegen hier also einfacher und klarer als beim Methylmenthatrien. Der siebengliedrige Kohlenwasserstoff ist ein Tetramethylderivat des zuerst von Ladenburg[1]), dann von Willstätter[2]) dargestellten und untersuchten Cyclo-heptatriens aus dem Suberon oder aus Tropinbasen.

Tetramethyl-cyclo-heptatrien.

Das zu diesen Versuchen benutzte Eucarvon wurde nach Wallach[3]) dargestellt und zur Reinigung in das Semicarbazon verwandelt. Letzteres schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 186—188°. Aus dem Semicarbazon

[1]) Ladenburg, B. 14, 2129 [1881]; A. **217**, 132.

[2]) Willstätter, A. **317**, 259 [1901].

[3]) Wallach, A. **305**, 238; **339**, 104.

wurde das Keton durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure in Freiheit gesetzt; beim Ausschütteln mit Natronlauge wurde nichts aufgenommen, das Präparat enthielt also kein Carvacrol. Der Siedepunkt dieses Eucarvons lag nach mehrmaligem Fraktionieren bei 80—82° unter 10 mm Druck.

Magnesium-methyljodid bereitete man aus 70 g Jodmethyl und 10 g Magnesiumspänen (berechnet sind 49 g Jodmethyl und 8 g Magnesium; wir nahmen absichtlich einen beträchtlichen Überschuß, um wenn möglich kein unverändertes Eucarvon mehr anzutreffen). Dazu ließ man 50 g Eucarvon unter Rühren (ohne Rühren verläuft die Reaktion viel träger) eintropfen; der Äther blieb bis zum Schluß im lebhaften Sieden. Man kocht noch eine Stunde unter Rückfluß, und läßt über Nacht stehen. Zersetzt wurde durch vorsichtiges Zufügen von 10-prozentiger Schwefelsäure unter guter Eiskühlung, die Ätherlösung trocknete man über Pottasche. War der Äther, was häufiger vorkam, durch Jod rot gefärbt, so wurde er erst mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt bis zur Entfärbung. Wenn nun der Äther auf dem Wasserbade fast vollständig abdestilliert war, so konnte man plötzlich eine Abspaltung von Wasser beobachten, der Kolbeninhalt trübte sich, und es schieden sich reichlich Wassertropfen aus, so daß beim Arbeiten mit größeren Mengen noch einmal in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet werden mußte. Der sehr unbeständige, bei der Synthese zunächst entstandene tertiäre Alkohol spaltete also schon bei Wasserbad-Temperatur Wasser ab, um in das Cycloheptatrien überzugehen[1]).

Der rohe Kohlenwasserstoff kochte unter 10 mm Druck bei 60° bis ungefähr 90°, die Hauptmenge von 65—74°. Nach unseren beim Carvon gemachten Erfahrungen hätte der Körper noch ein durch Anlagerung von Magnesiummethyljodid an die Doppelbindungen des Eucarvons entstandenes Keton enthalten können, zur Reinigung behandelten wir deshalb mit Semicarbazid in alkoholischer Lösung und ließen einige Tage damit stehen. Dann wurden Alkohol und Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand im Kolben aber wurde eingedampft und untersucht. Neben etwas Hydrazodicarbonamid war aber nur eine minimale Spur von Eucarvon-semicarbazon

[1]) Auwers und Müller (B. 44, 1597 [1911]) weisen darauf hin, daß ein und derselbe tertiäre, nach Grignard dargestellte Alkohol, sich oft ganz verschieden verhalten kann, was die Abspaltung von Wasser betrifft. Wir haben diese Beobachtung ebenfalls schon mehrfach gemacht; sie gilt für den hier beschriebenen, besonders auch für den aus Pulegon und Magnesiummethylbromid erhaltenen Körper. Beim tertiären Alkohol aus Eucarvon erfolgt die Wasserabspaltung bei Wasserbad-Temperatur nur dann, wenn die Ätherlösung nach der Synthese über Nacht gestanden hatte.

nachzuweisen; die unten beschriebenen Ketone bilden sich offenbar nicht, wenn man die Synthese des Kohlenwasserstoffes so ausführt, daß man Eucarvon auf zuerst dargestelltes Magnesiummethyljodid einwirken läßt.

Den durch Behandeln mit Semicarbazid gereinigten Körper unterwarfen wir einer sorgfältigen Fraktionierung unter vermindertem Druck aus einem Claisen-Kolben, dessen eines Ansatzrohr mit Glasperlen gefüllt war; die letzten beiden Destillationen wurden über Natrium ausgeführt. Das reine Tetramethyl-cyclo-heptatrien sott schließlich unter 11 mm Druck von 67—68° (Analysensubstanz von 67—67.5°).

0.1250 g Sbst.: 0.4084 g CO_2, 0.1220 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.12, H 10.88.
Gef. » 89.11, » 10.92.

Die Substanz bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem, zuerst an Campher, dann an Cajeputöl (wie das Methylmenthatrien) erinnerndem Geruch.

In einem Falle, als wir nach vollendeter Synthese nicht über Nacht stehen ließen, sondern die ätherische Lösung gleich weiter verarbeiteten, erhielten wir ein Öl, das der Hauptmenge nach unter 12 mm von 90—99° überging, es war zweifellos der aus Eucarvon und Magnesiummethyljodid zuerst entstandene tertiäre Alkohol. Er scheint, wie eine zweite Destillation zeigte, unter 11 mm bei 96—97° zu sieden; aber wir konnten ihn nicht rein erhalten, denn bei jeder nachfolgenden Destillation ging der Siedepunkt herunter, da sich Wasser abspaltete. Aber ebensowenig ließ sich daraus durch Destillation allein — auch nicht unter gewöhnlichem Druck — der Kohlenwasserstoff rein gewinnen. Deshalb kochte man 10 Minuten lang mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, goß in Wasser, neutralisierte mit Natronlauge unter Eiskühlung und ätherte aus. Der größte Teil der Substanz kochte jetzt unter 11 mm bei 67—68°, es war reiner Kohlenwasserstoff.

0.1245 g Sbst.: 0.4075 g CO_2, 0.1234 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.12, H 10.88.
Gef. » 89.27, » 11.09.

Die Untersuchung der physikalischen Konstanten ergab Folgendes:

$d_{20} = 0.8687$, $n_{20}^{D} = 1.50660$. M_D ber. 49.37, gef. 50.70. $EM_D = 1.33$, $E\Sigma_D = 0.90$[1]).

Die Exaltation von $E\Sigma = +0.9$ ist gerade diejenige, welche für ein Paar konjugierter Doppelbindungen mit einer Seitenkette an einem der endständigen Kohlenstoffatome beobachtet wird. Nun hat aber

[1]) Vergl. Auwers u. Eisenlohr, B. 43, 809 [1910]. Den Atomrefraktionen sind die von Eisenlohr, Z. phys. Chem. 75, 585 [1910], neu berechneten Zahlen zu Grunde gelegt.

das Tetramethyl-cydoheptatrien 3 fortlaufend konjugierte Doppelbindungen, sowohl in Formel V als in VI (vergl. oben), man sollte demnach hier eine bedeutend stärkere Exaltation erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, scheint uns ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme von Auwers und Eisenlohr zu sein, daß zentrale Störungen (Seitenketten) die optische Anomalie einer konjugierten Bindung teilweise oder ganz zum Verschwinden bringen können. Denn das zweite Paar der Doppelbindungen ($\Delta^{1.7}$ und $\Delta^{2.3}$ oder $\Delta^{2.8}$) besitzt 2 Seitenketten an den zentralen Kohlenstoffatomen, so daß offenbar die optische Anomalie dieser Konjugation vollständig verschwunden ist, und nur die des Paares $\Delta^{1.7}$ und $\Delta^{6.5}$ zur Geltung kommt, das keine zentrale Störung aufweist[1]).

Nachdem das Präparat einen Monat in einem zugeschmolzenen Kölbchen im Dunkeln gestanden hatte, wurde es, nach einmaliger Destillation über Natrium nochmals untersucht.

Sdp. $_{11\ mm}$ = 67—68°, n_{20}^{D} = 1.50627. Der Siedepunkt war also unverändert, das Brechungsvermögen unbedeutend zurückgegangen.

Dihydrobomid des Tetramethyl-cyclo-heptatriens. 3 g des Kohlenwasserstoffs übergossen wir unter guter Eiskühlung mit der dreifachen Menge bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstoffs und ließen über Nacht stehen. Die Flüssigkeit hatte sich sogleich in 2 Schichten getrennt, wir schüttelten deshalb noch 4 Stunden auf der Maschine. Dann goß man auf Eis, zog das ausgefällte Öl mit Äther aus, schüttelte mit Kaliumbicarbonatlösung durch und trocknete über geglühtem Bittersalz. Der Äther wurde dann so weit als möglich im Vakuum verdunstet. Die Analysenzahlen, die für das nicht durch Destillation gereinigte, dunkel olivfarbige Öl (das vermutlich noch etwas Äther und Feuchtigkeit enthielt) genügend stimmen, lassen keinen Zweifel übrig, daß ein Dihydrobromid vorliegt.

0.2748 g Sbst.: 0.3141 g AgBr. — 0.2153 g Sbst.: 0.2470 g AgBr.

$C_{11}H_{18}Br_2$. Ber. Br 50.63. Gef. 48.64, 48.82.

(Ein Monohydrobromid würde 34.93% Br verlangen.) Willstätter[2]) erhielt bei der Einwirkung von genau 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff auf das Heptatrien ein Monohydrobromid, mit einem Überschusse das Dihydrobromid.

Das Methylmenthatrien von Rupe und Liechtenhan und Klages und Sommer ist, wie schon hervorgehoben, sehr unbeständig,

---

[1]) Hr. K. Auwers, den ich von unseren Ergebnissen brieflich in Kenntnis setzte, machte mich (während der Korrektur) freundlichst darauf aufmerksam, daß $E\Sigma_D = +0.9$ für eine derartige Verbindung immer noch sehr niedrig ist, auch wenn man berücksichtigt, daß die *gem.* Dimethylgruppe deprimierend wirkt. Es ist deshalb immerhin möglich, daß dieses Trien schon etwas polymerisiert war. Auch das Cycloheptatrien von Willstätter (Tropiliden) zeigt, worauf Auwers und Eisenlohr neuerdings hinweisen (J. pr. [2] 84, 62 [1911]), eine zu kleine Exaltation.

[2]) Willstätter, l. c. 263.

es lagert sich langsam beim wiederholten Destillieren unter vermindertem Drucke, rascher unter Atmosphärendruck und sogleich beim Behandeln mit Säuren in das isomere Methylcymol von Klages um. Das Tetramethyl-cycloheptatrien ist, wie vorauszusehen war, viel beständiger. 12 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 12 g verdünnter Schwefelsäure von 10% und so viel Alkohol, bis in der Wärme gerade Lösung eintrat, eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Natronlauge und ätherte aus. Beim Destillieren gingen 6 g unter 11 mm von 68—70° über, der Rest hatte sich in ein dickes Öl verwandelt (jedenfalls kein Cymolderivat). Die physikalischen Konstanten dieses Körpers zeigen, daß er noch unverändertes oder nur sehr wenig verändertes Tetramethyl-cycloheptatrien war; ein Benzolderivat ist also jedenfalls nicht entstanden.

$d_{20} = 0.8705$. $n_D^{20} = 1.50710$. Mol.-Ref. ber. 49.37, gef. 50.64. $EM_D = 1.27$, $E\Sigma_D = 0.86$.

Die Reduktion des Tetramethyl-cycloheptatriens.

Wie Rupe und Liechtenhan, sowie Rupe und Emmerich gezeigt haben, läßt sich das Methylmenthatrien mit Natrium in Amylalkohol zu einem Dihydroderivat reduzieren. Aus diesem Grunde versuchten wir die Reduktion des neuen Kohlenwasserstoffes zuerst auf dieselbe Weise.

Zu einer kochenden Lösung von 20 g der Verbindung in 60 g Amylalkohol gab man ziemlich rasch 17 g Natrium, so daß die Flüssigkeit stets im lebhaften Sieden blieb. Schließlich wurde noch etwas Amylalkohol zugefügt. Dann wurden Kohlenwasserstoff und Amylalkohol abdestilliert, zuerst bei 100 mm, dann bei 12 mm.

Zur vollständigen Entfernung des Amylalkohols mußte noch achtmal je eine Stunde mit Natrium gekocht und dann unter vermindertem Drucke abdestilliert werden. Schließlich hatte man durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure etwas Piperidin (aus dem Pyridin des Amylalkohols stammend) zu entfernen, worauf die gewaschene und getrocknete Substanz mehrfach aus einem Claisen-Kolben wie oben beschrieben über Natrium fraktioniert wurde. Doch gab der Körper bei der Analyse Zahlen, die noch auf einen Sauerstoffgehalt hinwiesen, es wurde deshalb eine Stunde unter vermindertem Drucke über Natrium gekocht, indem gleichzeitig durch die Capillare Wasserstoff in den Apparat eintrat, dann destillierte man langsam unter gewöhnlichem Drucke (Sdp. 176° unter 751 mm). Der reine Kohlenwasserstoff kocht unter 11.5 mm bei 64—64.5°; er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche wie Limonen und Methylmenthatrien riecht.

0.1862 g Sbst.: 0.5950 g CO_2, 0.2081 g H_2O.

Ber.	$C_{11}H_{18}$.	C 88.00,	H 12.00.
»	$C_{11}H_{20}$.	» 86.84,	» 13.15.
Gef.		» 87.15,	» 12.77.

Die Analyse läßt den Schluß zu, daß bei dieser Reduktion ein Gemisch eines Dihydro- und eines Tetrahydroderivats entstand; in der Tat wird dieser Befund durch das spezifische Gewicht[1]) und die optischen Eigenschaften bestätigt.

	ber. $C_{11}H_{18}$ $\overline{\vert 2}$	Gef. I	Gef. II	ber. $C_{11}H_{20}$ $\overline{\vert}$	Gef. I	Gef. II
d_{20}	—	0.8437	0.8441	—	0.8437	0.8441
n_D^{20}	—	1.47751	1.47790	—	1.47751	1.47790
M_D	49.86	50.29	50.33	50.33	50.96	51.00
EM_D	—	+0.43	+0.47	—	+0.63	+0.67
$E\Sigma_D$	—	+0.28	+0.32	—	+0.41	+0.45

Präparat I war 1-mal, II war 2-mal unter Atmosphärendruck über Natrium destilliert.

Im Gegensatze zum Methylmenthatrien, das auch durch zweimaliges Reduzieren mit Natrium und Amylalkohol nur ein Dihydroderivat liefert, ist hier eine beträchtliche Menge Tetrahydroderivat entstanden. Es sollte nun versucht werden, ob bei der Einwirkung von Natrium in äthylalkoholischer Lösung das reine Dihydroderivat sich bilden würde[2]).

---

[1]) Was die Veränderung (Abnahme) des spezifischen Gewichts von Terpen-Kohlenwasserstoffen bei der Aufnahme von 2 und 4 Wasserstoffatomen betrifft, so ergibt eine kurze Zusammenstellung:

	d_{20}	Unterschied
Limonen ($\overline{2\vert}$)	0.845	— 0.016
Dihydrolimonen ($\overline{1\vert}$) . .	0.829	
Phellandren ($\overline{2\vert}$) . . .	0.845	— 0.016
Dihydrophellandren ($\overline{1\vert}$)	0.829	
Methylmenthatrien ($\overline{3\vert}$) .	0.874	— 0.017
Methylmenthadien ($\overline{2\vert}$) .	0.857	
Limonen ($\overline{2\vert}$)	0.845	— 0.032
Tetrahydrolimonen . . .	0.813	

In diesen Beispielen beträgt die Abnahme der Dichte bei Aufnahme von 2H-Atomen also ungefähr 0.016; der Unterschied in den spezifischen Gewichten des Tetramethylcycloheptatriens und seiner Reduktionsprodukte von — 0.024 ist demnach zu groß und läßt auf die Anwesenheit von Tetrahydroprodukt schließen.

[2]) Man vergleiche die interessanten Ausführungen von Auwers und Peters über »die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthylenbindungen in hydroaromatischen Substanzen«. B. 43, 3111 [1910].

30 g des Tetramethyl-cycloheptatriens wurden in 200 g absolutem Äthylalkohol in üblicher Weise mit 25 g Natrium behandelt. Alkohol und Kohlenwasserstoff destillierten wir dann vom Natrium ab, indem Temperatur und Druckverminderung langsam gesteigert wurden. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert; da aber mit den Dämpfen viel Kohlenwasserstoff überging, so versetzten wir das Destillat mit Wasser, sättigten mit Kochsalz und hoben die nach einigem Stehen abgeschiedene Ölschicht ab; sie wurde mit dem Rückstand von der Alkohol-Destillation vereinigt. Das Reduktionsprodukt siedete nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium unter 12 mm bei 64.5—65.5°.

0.0927 g Sbst.: 0.2983 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1404 g Sbst.: 0.4289 g CO_2, 0.1326 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 88.00. H 12.00.
$C_{11}H_{20}$. Ber. » 86.84. » 13.15.
Gef. » 87.76, 88.22, » 12.26, 11.85.

	ber. $C_{11}H_{18}$ $|\overline{2}$	Gef.	Ber. $C_{11}H_{20}$ $|\overline{\ }$	Gef.
d_{20}	—	0.8491	—	0.8491
n_D^{20}	—	1.47643	—	1.47643
M_D	49.86	49.89	50.33	50.56
EM_D	—	+0.03	—	+0.23
$E\Sigma_D$	—	−0.02	—	+0.14

Bei der Reduktion mit Äthylalkohol und Natrium ist also fast reines Dihydroprodukt entstanden (Tetramethyl-cyclo-heptadien); die optischen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den für die Formel $C_{11}H_{18}$ überein, das spezifische Gewicht dürfte noch um eine Kleinigkeit (um ca. 0.0040) zu niedrig sein. Aus diesen Versuchen geht überzeugend hervor, daß ein Paar der konjugierten Doppelbindungen im Tetramethyl-cycloheptadien sich sehr leicht reduzieren läßt, ja daß unter Umständen sogar vier Wasserstoffatome angelagert werden. Welches von den beiden Paaren der konjugierten Äthylenbindungen in den Formeln V oder VI hier reduziert wurde, muß eine neue Untersuchung (Oxydation) zeigen.

Als wir das Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl-cycloheptatriens ein wenig veränderten, d. h. als wir eine Mischung von Eucarvon und Jodmethyl zu Magnesium fließen ließen, erhielten wir neben dem Kohlenwasserstoff zwei merkwürdige Körper.

5.5 g Magnesiumspäne (ber. 4.8 g) wurden unter Äther mit einigen Tropfen Methyljodid aktiviert, dann kamen einige Kubikzentimeter

eines Gemisches von 30 g Eucarvon und 32 g Methyljodid (ber. 28.5 g) dazu, worauf gekocht wurde, bis die Reaktion einsetzte. Sie ging dann unter beständigem Eintropfen der Mischung ohne weitere Wärmezufuhr normal zu Ende. Die weitere Verarbeitung geschah, wie oben beschrieben; nach dem Abdestillieren des Äthers (Wasserabspaltung), wurde der Kolben über Nacht in Eis gestellt. Es hatten sich dann weiße Krystallnadeln abgeschieden; sie wurden über einem mit Asbest ausgestopften Platinconus abgesogen und auf Ton gestrichen. Das ölige Filtrat destillierte man unter vermindertem Druck. Nachdem der Kohlenwasserstoff übergegangen war, blieb ein olivbraunes, dickes Öl zurück, in dem sich beim Stehen in Eis reichlich dieselben Krystalle bildeten, die auf die gleiche Weise isoliert wurden. Die Ausbeute war recht klein, aus 160 g Eucarvon erhielten wir 11 g Rohprodukt.

Die stark campherartig riechende Substanz besteht aus zwei isomeren Körpern $C_{11}H_{18}O$; man kann sie durch 5—6-mal wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Autobenzin vollkommen trennen.

Körper A (hochschmelzend), flache, dünne, spiegelnde, weiße Blättchen vom Schmp. 177—178°. Er ist von den beiden der schwerer lösliche, geruchlos, wie auch das andere Isomere; der campherartige Geruch des Rohprodukts rührt von einer öligen Verunreinigung her. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer löslich in heißem Benzin, leicht löslich schon in der Kälte, in Benzol und in Eisessig.

0.1468 g Sbst.: 0.4298 g CO_2, 0.1356 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 79.85, » 10.33.

Körper B (niedrig schmelzend) bildet vierkantige, spiegelnde Prismen vom Schmp. 142—143°. Er ist leichter löslich als Körper A in kochendem Alkohol und in Benzin, die Löslichkeit in Eisessig und in Benzol ist die gleiche. Beide Körper lösen sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1604 g Sbst.: 0.4685 g CO_2, 0.1529 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 79.66, » 10.68.

Wir verdanken Hrn. Professor C. Schmidt (Basel) eine krystallographische Untersuchung der beiden Verbindungen:

1. Körper A. Monosymmetrisch. Krystalle tafelförmig nach (010), Zwillinge nach (100), Auslöschungsschiefe gegen Zwillingsnaht auf (010) ca. 30°.

2. Körper B. Prismatische Krystalle. Auslöschung parallel Längsachse = Achse größerer Elastizität. (Quadrat., hexag. oder rhombisch.)

Die beiden Körper A und B sind ziemlich genau im Gewichtsverhältnis von 1 : 2 entstanden. Wie die Analysen zeigen, sind die beiden Isomeren Methylderivate eines Dihydro-eucarvons; sie sind entstanden, indem 1 Mol. Magnesiummethyljodid sich an die Äthylenbindungen des Eucarvons anlagerte. Eine derartige Addition ist schon von Rupe und Liechtenhan am Carvon beobachtet worden, woselbst ein Methyl-dihydrocarvon entstand; nach den Arbeiten von Kohler[1]), der ebenfalls am Carvon, sowie am Diphenyl-cyclohexenon eine solche Reaktion auffand, wird man annehmen können, daß eine 1.4-Addition erfolgt ist[2]). Nun könnte man vielleicht schließen, daß die eine der beiden Verbindungen einer 1.4-, die andere einer 1.2-Addition ihre Entstehung verdankt. Aus einem unten angegebenen Grunde ziehen wir es aber bis auf weitere Untersuchung vor, die Körper als stereoisomer zu betrachten.

Der für hydrocyclische Ketone ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt machte es wahrscheinlich, daß die Verbindungen nicht monomolekular sind, die Bestimmung des Molekelgewichtes nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung ergab denn auch das doppelte Molekulargewicht.

	Substanz	Benzol	Δ	Ber. f. $(C_{11}H_{18}O)_2$	Gef.
Körper A	0.2398 g	12.278 g	0.330°	332	328
» B	0.2271 »	13.110 »	0.280°	332	299

Auch die Oxime und Semicarbazone müssen wegen des hohen Schmelzpunktes dimolekular sein.

Oxim des Körpers A. 0.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat, in sehr wenig Wasser gelöst, wurden mit konzentriertem alkoholischem Kali bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zu einer siedenden Lösung des Ketons in Alkohol gefügt. Man digeriert dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, ohne zu kochen, läßt über Nacht stehen und wiederholt dies Verfahren dann mit der gleichen Menge Hydroxylamin. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab und krystallisiert aus kochendem Eisessig um. Mikroskopisch feine, weiße, kurze, flächenreiche Prismen, schwer löslich in den

[1]) Kohler, Am. **37**, 369; C. **1907**, I, 1538.

[2]) Kohler nimmt beim Carvon eine 1.4-Addition an, die so erfolgt, daß sich Magnesiummethyljodid an die zur α-Stellung zur Ketogruppe befindliche Doppelbindung und an die C:O-Gruppe selbst anlagert. Da im Eucarvon zwei konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen vorliegen, so scheint es uns wahrscheinlicher zu sein, daß die Addition des CH_3MgJ an die 1.4-Stellungen dieser beiden Bindungen erfolgt.

meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel. Bei 265° zersetzt sich das Oxim unter Aufkochen.

0.1253 g Sbst.: 9.6 ccm N (26.5°, 745 mm). — 0.1440 g Sbst.: 11.0 ccm N (25°, 742 mm).

$C_{11}H_{19}ON$. Ber. N 7.73. Gef. N 8.27, 8.27[1]).

Das Semicarbazon des Körpers A wurde in kochender alkoholischer Lösung mit freier Semicarbazidbase unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig dargestellt. Weißes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 259°; nur in kochendem Eisessig löslich, wird aber dabei größtenteils in die Komponenten gespalten. Da das rohe Semicarbazon von einer kleinen Menge Hydrazodicarbonamid verunreinigt war, so wurde von einer Analyse abgesehen.

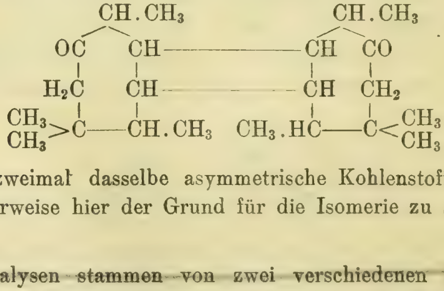
Oxim des Körpers B. Dieses Oxim wurde ebenso dargestellt, wie für das Oxim A beschrieben, nur wurde hier der Alkohol zur Hälfte abgedampft und dann erst abfiltriert. Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Körpern; der eine ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und bildet, aus ihm umkrystallisiert, lange, dünne, vierkantige Prismen, die bei 204—205° schmelzen; er ist das von dem Körper B sich ableitende normale Oxim.

0.2223 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{11}H_{19}ON$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.49.

In kaltem Alkohol schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, in Eisessig in der Kälte ziemlich leicht löslich.

Der in Alkohol sehr schwer lösliche Teil konnte aus heißem Eisessig in feinen Krystallen vom Schmp. 265° erhalten werden; dieser Körper war, wie auch der Schmelzpunkt des Gemisches zeigte, identisch mit dem Oxim des Körpers A. Und zwar wurden aus 1 g des Körpers B einmal 0.35 g des schwer löslichen Oxims, ein anderes Mal aus 1.2 g : 0.4 g davon erhalten. Zweifellos fand hier eine Umlagerung des niedrig schmelzenden in das hoch schmelzende Isomere statt. Im Gegensatz zum Eucarvon, das in Eisessiglösung einen Tropfen Permanganat momentan entfärbt, tritt diese Entfärbung bei den Körpern A und B erst nach einigen Minuten ein. Man kann daraus schließen, daß diese bimolekularen Ketone keine Äthylenbindungen mehr enthalten, so daß ihnen vielleicht die folgende Formel zukommt:



Dabei ist zweimal dasselbe asymmetrische Kohlenstoffatom entstanden, so daß möglicherweise hier der Grund für die Isomerie zu suchen ist.

---

[1]) Beide Analysen stammen von zwei verschiedenen Präparaten. Der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt ist möglicherweise auf das Vorhandensein von etwas Hydrazodicarbonamid zurückzuführen.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung läßt sich folgender Schluß ziehen auf die Konstitution des Methyl-menthatriens. Die beim Tetramethyl-cycloheptatrien gefundenen Tatsachen machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß im Methyl-menthatrien 2 konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

352. K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart: Melamazin aus Hydrazinsalz und Dicyandiamid.

[Mitteilung aus dem Anorg. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Zu den Arbeiten über die Diazotierungsprodukte aus Amidoguanidin und Amidotetrazolsäure mußten wir uns größere Mengen von Amidoguanidinnitrat beschaffen. Dies gelang uns in einfachster und billigster Weise durch Verwendung von Kalkstickstoff und Hydrazinsulfat, das ja von Raschig zu geringem Preis in den Handel gebracht wird.

Zur Darstellung von Amidoguanidin-nitrat auf diesem Wege wird ein Gemisch aus 100 g Kalkstickstoff (50 % Calciumcyanamid) mit 400 ccm Wasser und 65 g Hydrazinsulfat unter anfänglicher Eiskühlung 12 Stunden lang auf der Mühle gemahlen. Das vom Gips abgesaugte Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisiert und das nach dem Einengen auskrystallisierende Amidoguanidinnitrat durch Umkrystallisieren gereinigt: Ausbeute gegen 40 g je nach der Qualität des technischen Kalkstickstoffs. Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisierten Präparats 144°.

Bei Gelegenheit dieser Versuche fanden wir (Hofmann und Ehrhart), daß das aus Kalkstickstoff leicht zugängliche Dicyandiamid beim Erhitzen mit Hydrazinsalzen und auch mit freiem Hydrazin eine Reihe von Hydrazin-Abkömmlingen liefert, unter denen uns namentlich ein Melamazin,

$$C_6N_{12}H_8.H_2O = (C_3N_3NH_2)_2(NH.NH)_2, H_2O,$$

auffiel durch die Fähigkeit, in alkalischer Lösung unter Sauerstoff-Aufnahme eine intensiv blauviolette Küpe zu liefern.

Dieses Azin erhält man durch Verreiben von 20 g Dicyandiamid mit der aus 25 g käuflichem Hydrazinhydrat beschafften Menge trocknen Hydrazinchlorhydrats und Erhitzen auf dem Sandbade, bis nach vorausgehendem Schmelzen eine starke Reaktion einsetzt, die das ein-

getauchte Thermometer bis auf 280° emportreibt. Es entweicht dabei massenhaft Ammoniak und, wenn statt Hydrazinchlorhydrat das gleichfalls verwendbare Hydrazinsulfat gebraucht wurde, auch Schwefelammonium.

Das fast weiße Reaktionsprodukt wird wiederholt mit 1-proz. Salzsäure (im ganzen 2 l) ausgekocht, wobei hauptsächlich Salmiak in Lösung geht, dann ungefähr mit der gleichen Menge heißem verdünntem Ammoniakwasser gekocht, wodurch neben geringen Mengen des Azins die von einem Wassergehalt des Ausgangsgemisches herrührenden Nebenprodukte von der Art des Ammelins und Ammelids gelöst werden. Die Ausbeute des ungelösten, fast rein weißen Melamazins beträgt 14—15 g. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz stimmt befriedigend auf die Formel:

$C_6N_{12}H_8, H_2O$. Ber. C 27.05, H 3.76, N 63.15.
Gef. » 26.18, » 3.88, » 64.01.

Zur weiteren Reinigung kann man die Fähigkeit des Chlorhydrats (durch Abdampfen mit Salzsäure erhalten) benutzen, sich in nicht angesäuertem heißem Wasser kolloidal beträchtlich zu lösen. Auf Zusatz von starker Salzsäure fällt dann aus der eingeengten Lösung das weiße Chlorhydrat aus: nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd weißes Pulver.

0 2714 g Sbst.: 0.2506 g CO_2, 0.0919 g H_2O. — 0.0946 g Sbst.: 48.65 ccm N (24°, 762 mm). — 0.2010 g Sbst.: 0.09921 g AgCl nach Soda-Salpeter-Schmelze.

$C_6N_{12}H_8, HCl$. Ber. C 25.31, H 3.16, N 59.05, Cl 12.47.
Gef. » 25.18, » 3.75, » 59.26, » 12.21.

Mit demselben Erfolg führt man die Reinigung in der Weise aus, daß man das annähernd reine Azin in kalter, 2-proz., reiner Natronlauge löst, wobei man den Luftzutritt durch Überschichten mit Äther hindert und das Filtrat mit Salzsäure stark ansäuert. Die zuerst sehr voluminöse, wasserhaltige Fällung wird durch Eindampfen auf dem Wasserbad pulverig und kann danach mit verdünnter Salzsäure völlig rein ausgewaschen werden. Die Analyse ergab das gleiche Resultat wie die vorhergehende.

Die salzbildende Kraft dieses Azins ist gering, denn Wasser bewirkt teilweise Hydrolyse, und Ammoniak macht die Base frei. Kupfersulfat liefert graugrüne Flocken, die beim Erwärmen mit Kalilauge braunschwarz werden. Die Beständigkeit gegen starke Säuren ist so groß, daß 4.5 g des Azins mit 40 ccm Wasser und 30 ccm rauchender Salzsäure bei 130° binnen 10 Stunden nicht merklich verändert werden. Erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 170° war der größte Teil

in Kohlensäure, Salmiak und Hydrazin-chlorhydrat gespalten, welch letzteres als Benzalazin vom Schmp. 93° isoliert und identifiziert wurde, nachdem vorher das Ammoniak durch Einengen mit Kalilauge vertrieben war; doch blieb auch bei dieser Spaltung noch ein Teil des Azins unverändert. Selbst durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 190° tritt nur langsam Zersetzung ein, deren Hauptprodukt Melanurensäure, $(CN)_3(NH_2).(OH)_2$, ist.

Durch Abdampfen mit verdünntem Königswasser erfolgt gleichfalls ein nur allmählicher Abbau. Aus dem Rückstand wurde durch Auskochen mit stark verdünnter Salpetersäure und Einengen des Filtrats Ammelin-nitrat krystallinisch erhalten:

0.1636 g Sbst.: 0.1140 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1406 g Sbst.: 53.2 ccm N (23°, 760 mm).

$C_3N_3(NH_2)_2(OH), NO_3H$.	Ber. C 18.95,	H 3.16,	N 44.20.
	Gef. » 19.00,	» 3.05,	» 43.63.

Aus diesen Spaltungen geht hervor, daß unsere Substanz dem Melam, $[C_3N_3(NH_2)_2]_2NH$, nahesteht, was ja auch nach der Darstellungsweise zu schließen ist. Denn Melam entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid für sich alleine unter starker fortschreitender Reaktion. Unser in ganz ähnlicher Weise, aber in Gegenwart von Hydrazinsalz erhaltenes Produkt unterscheidet sich indessen von Melam durch den Eintritt zweier Azingruppen in das Molekül anstelle von Imid und Ammoniak.

Um diese letzteren zu bestimmen, haben wir die Base im Anhängefläschchen an der Hempel-Bürette mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung übergossen. Dabei entweicht sofort unter Aufschäumen freier Stickstoff und zwar pro 1 Mol. $C_6N_{12}H_8, H_2O$ fast genau 4 Atome Stickstoff: Berechnet 21.05 N, gefunden 19.97 N.

Führt man die Reaktion mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbad zu Ende, so werden zwar die Hydrazingruppen verbrannt, aber der dem Cyanamid entstammende Teil des Moleküls geht unter teilweisem Ammoniak-Austritt in Körper der Ammelin-Ammelid-Gruppe über. Der aus dem alkalischen Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure erhaltene Rückstand lieferte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Ammoniak gelbe, aus winzigen Kryställchen zusammengesetzte Platten von der Zusammensetzung des Ammelids, $C_6H_9N_9O_3$:

Ber. C 28.23,	H 3.53,	N 49.41.
Gef. » 28.54,	» 3.96,	» 49.92.

Im Vorhergehenden wurde der Nachweis geführt, daß unsere Substanz dem Melam nahesteht und Hydrazingruppen enthält. Deshalb wählen wir die Benennung Melamazin.

Die auffälligste Eigenschaft dieses Körpers ist die intensiv blauviolette Färbung, die sich alsbald einstellt, wenn die zunächst farblosen Lösungen in alkalischen Laugen an der Luft verweilen. Auch nach dem Verdünnen mit 100000 Tln. Wasser ist noch Amethystfarbe sichtbar. Durch reduzierende Mittel, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrosulfit und Zinkstaub, wird die Lösung sogleich entfärbt, aber an der Luft tritt die violette Farbe alsbald wieder hervor. Säuert man die violette alkalische Lösung an, so wird sie zunächst bordeauxrot, dann allmählich farblos unter Ausscheidung hyaliner Flocken, die beim Abdampfen auf dem Wasserbad ein weißes, sandiges Pulver geben.

Starkes Ammoniakwasser liefert eine im Verhältnis zur gelösten Substanzmenge nur schwach amethystfarbige Lösung.

Auf ungebeizter Baumwolle läßt sich der Farbstoff befestigen, wenn man das Gewebe mit der alkalischen Lösung tränkt und dann Chlorcalciumlösung zufügt; doch wird die violette Farbe durch Säuren, auch durch Essigsäure, korinthrot.

Zur Isolierung des blauvioletten Farbstoffs wurde das Melamazin mit Barytwasser ausgekocht und das Filtrat durch Einsaugen von kohlensäurefreier Luft oxydiert. Da trotzdem eine teilweise Fällung von Bariumcarbonat nicht ganz ausgeschlossen erschien, wurde der dunkelviolette Niederschlag abfiltriert uud durch viertägiges Behandeln mit Wasser und eingepreßter Kohlensäure alles Carbonat als Bicarbonat fortgelöst.

Das nach dem Trocknen undurchsichtig violettschwarze Pulver von dunklem Bronzeglanz ist in Wasser nicht löslich, wird aber von freien oder kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe gelöst.

0.3673 g Sbst.: 0.1384 g $BaSO_4$. — 0.1293 g Sbst.: 0.1096 g CO_2. — 0.1248 g Sbst.: 49.6 ccm N (23°, 747 mm).

$(C_6N_{10}O_2H)_2Ba$.	Ber.	Ba 21.88,	C 22.93,	N 44.58.
	Gef.	» 22.18,	» 23.12,	» 45.05.

Das Thalliumsalz erhielten wir auf folgende Weise: Die Lösung von 3 g Melamazin in 150 ccm 3-proz. reinster Lauge wurde heiß filtriert, an der Luft oxydiert und mit der heißen Lösung von 40 g Thallosulfat in 800 ccm Wasser versetzt. Trotz stark alkalischer Reaktion fiel ein tief grünblauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Kalilauge löst, im Überschuß angewendet, mit violetter Farbe, ebenso Chlorkaliumlösung, wenn man erwärmt.

0.1920 g Sbst.: 0.1741 g TlJ. — 0.1702 g Sbst.: 0.0821 g CO_2. — 0.1555 g Sbst.: 35.8 ccm N (24°, 747 mm).

$(C_6N_{10}O_2)_2Tl_3H$.	Ber.	Tl 55.64,	C 13.09,	N 25.45.
	Gef.	» 55.89,	» 13.15,	» 26.01.

Weil Thalliumhydroxyd sowohl als auch Thalliumcarbonat in Wasser leicht löslich sind, kann das Thallium nicht anders denn chemisch gebunden sein. Durch das Auswaschen mit Wasser ist wahrscheinlich ein Teil des Thallohydroxyds entfernt worden, so daß die violette Substanz im Maximum als zweibasische Säure gelten darf.

Wie der Vergleich mit dem Melamazin, $C_6N_{12}H_8, H_2O$, zeigt, findet bei der Oxydation in alkalischer Lösung ein Austritt von Ammoniak statt, der sich auch leicht qualitativ nachweisen läßt. Verweilt die alkalische Lösung namentlich in der Wärme sehr lange Zeit an der Luft, so tritt tiefer greifende Zersetzung ein, indem eine leuchtend braunrote Lösung entsteht, aus der durch Salzsäure orangefarbene Flocken ausfallen, die nach dem Trocknen ein rostbraunes Pulver liefern. Auch dieses enthält wie der violette Farbstoff noch die Azingruppe, denn mit alkalischem Permanganat wird Stickstoff entwickelt.

Sehr auffallend verhält sich das Melamazin in konzentriert-schwefelsaurer Lösung gegen oxydierende Mittel. So tritt z. B. auf Zusatz von Nitrit oder Nitrat eine intensiv gelbrote, der Brucin-Reaktion ähnliche Farbe auf, die beim Erwärmen in Blau überschlägt und dann sogleich unter Gasentwicklung verschwindet. Auch Hydroperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure färbt vorübergehend rotgelb. Chromsäure liefert eine tiefbraunrote Farbe, die beim Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung in Grün umschlägt.

Nach der Darstellungsweise und dem Verhalten, namentlich gegen alkalische Permanganatlösung leitet sich das Melamazin vom Melam, $[C_3N_3(NH_2)_2]_2:NH$, ab durch Eintritt von Hydrazogruppen, die, an Stelle von Imid und Amid tretend, die Bindung zwischen den Tricyanringen bewirken.

Bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gehen wahrscheinlich die Hydrazogruppen in die farbgebenden Azogruppen über, während zwei Amidgruppen durch Hydroxyl ersetzt werden, wie dies ja dem bekannten Übergang von Melam-Melamin-Ammelin-Ammelid entspricht.

353. Kurt H. Meyer und Paul Kappelmeier: Über die Tautomerie des Acetessigesters. Über Keto-Enol-Tautomerie[1]). III.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August 1911].

1. Die Fehlergrenzen der Titrationsmethode.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in den Annalen der Chemie[2]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Keto-Enol-Tautomeren beschrieben und im Anschluß daran den Acetessigester untersucht. Er konnte das Mengenverhältnis von Enol und Keton im gewöhnlichen Ester, sowie in seinen Lösungen feststellen, die Umlagerungsgeschwindigkeit bestimmen und endlich ein fast enolfreies Keton erhalten und das Enol wenigstens vorübergehend nachweisen. Kurze Zeit darauf sind Knorr, Rothe und Averbeck[3]) auf Grund einer anderen Methode zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen; es gelang ihnen, das Keton bei tiefer Temperatur krystallisiert zu erhalten und sogar das Enol zu isolieren und die Brechungsindices beider Isomeren zu bestimmen. Durch Vergleich des Brechungsindex von gewöhnlichem Ester und künstlichen Keton-Enol-Gemengen bestimmten sie den Mengenanteil der Isomeren.

Im großen und ganzen stehen die Resultate Knorrs mit denen K. H. Meyers in Übereinstimmung. Auch nach Knorr ist Acetessigester ein Gemenge aus viel Keton und wenig Enol, dessen Zusammensetzung sich nicht merklich mit der Temperatur ändert; das Gleichgewicht liegt am meisten zu gunsten des Enols in Hexanlösung, dann in Äther, dann in Chloroform. Auch die Angaben über die Umlagerungsgeschwindigkeit, die bei reinem Ester sehr gering ist, aber durch Katalysatoren enorm gesteigert wird, stimmen mit Meyers Resultaten überein.

Während in allen diesen Punkten unsere Ergebnisse qualitativ übereinstimmen, sind die absoluten Werte wesentlich verschieden. Knorr stellt fest, daß der Gleichgewichtsester 2% Enol enthält, und sagt deshalb, daß der von K. H. Meyer angegebene Wert von 7.71% Enol im Gleichgewicht sicher zu hoch sei.

Um festzustellen, ob der Unterschied in unseren Ergebnissen auf die Ungenauigkeit der Titration zurückzuführen ist, haben wir zunächst noch einmal die Fehlergrenzen der Titrationsmethode unter-

---

[1]) I. und II. Mitteilung s. A. 380, 212 ff. [2]) A. 380, 212 [1911].
[3]) B. 44, 1138 [1911].

sucht und ferner die Methode derart verbessert, daß sie an Genauigkeit den üblichen analytischen Methoden nahe kommt.

Fügt man alkoholische Bromlösung zu einer Lösung von Acetessigester, so nimmt er zunächst Brom auf; sobald das Enol verbraucht ist, was nach Zusatz von etwa 7.7 % der berechneten Menge der Fall ist, bleibt die Bromfarbe bestehen. Der entstandene Brom-acetessigester wird mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Der Umschlag ist gut zu sehen, doch muß man immerhin zu 30—40 ccm Lösung einige Tropfen Bromlösung — etwa 0.2 ccm $^n/_{10}$-Brom — im Überschuß zusetzen, um die gelbe Farbe zu erkennen: Das bedeutet, falls man zur Titration 10 ccm $^n/_{10}$-Brom verbraucht, einen Fehler von etwa 2 % der Enolmenge, die demnach statt 7.71 nur etwa 7.55 betragen würde.

Ursache eines weiteren Fehlers ist die Umlagerung, die das Keton während der Titration erfährt. Wie in der früheren Mitteilung gezeigt wurde, lagern sich bei 0° in alkoholischer Lösung 0.01 Tl., d. h. 1 % des Ketons in der Minute in Enol um; führt man die Titration bei —7° aus und beendigt sie in einer halben Minute, was bei einiger Übung leicht zu erreichen ist, so dürfte die während der Titration gebildete Menge Enol $^1/_2$ % der Gesamtmenge nicht übersteigen. Bei Berücksichtigung dieser Korrektur erhält man 7.2 % Enol im gewöhnlichen Acetessigester.

Es kommt dann noch die Möglichkeit in Betracht, daß die alkoholische Bromlösung selbst bereits Körper enthält, die aus Jodkalium Jod frei machen und somit das Resultat der Rücktitration beeinflussen. Dies ist in der Tat der Fall bei alten Lösungen. 10 ccm einer $^n/_{10}$-Bromlösung, deren Titer nach einer Stunde auf die Hälfte gesunken war, wurden mit Thiosulfat entfärbt, wobei sich etwas Schwefel ausschied; auf Zusatz von Jodkalium wurde etwas Jod frei, das zur Entfärbung 0.15 ccm Thiosulfat brauchte. Dasselbe Resultat erhielten wir, wenn das freie Brom durch Zusatz von etwas Phenol oder Naphthol entfernt worden war und dann mit Jodkalium geprüft wurde. Frische Bromlösungen dagegen ergeben bei gleicher Behandlung nur eine minimale Gelbfärbung, die für die Analyse gänzlich belanglos ist.

Endlich war noch zu berücksichtigen, ob nicht der bei der Titration gebildete Brom-acetessigester seinerseits sehr rasch mit Brom weiter reagierte; dies ist jedoch ausgeschlossen, da die Umlagerungsgeschwindigkeit des Brom-acetessigesters von derselben Größenordnung ist wie die des Acetessigesters selbst.

Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen ergibt sich also, daß der wirkliche Gehalt des Gleichgewichtsesters an Enol jedenfalls

größer als 7 % ist. Die Hauptfehlerquellen, die Langsamkeit der Titration und die Schwierigkeit, den Umschlag zu erkennen, lassen sich nun durch den Kunstgriff umgehen, daß man zu der fraglichen Lösung des Esters Brom im Überschuß zusetzt und dann sofort das überschüssige Brom entfernt. Dazu muß ein Reagens verwandt werden, das sehr rasch mit Brom, aber garnicht mit Jod reagiert und dessen Reaktionsprodukt mit Brom nicht durch Jodwasserstoff verändert wird. Als sehr geeignet erwies sich eine alkoholische Lösung von β-Naphthol. Der gebildete Brom-acetessigester wird dann zurücktitriert.

Um beispielsweise das Mengenverhältnis im Gleichgewichtsester zu bestimmen, löst man 1—1.5 g Acetessigester rasch in 30 ccm auf —7° gekühltem Alkohol auf, fügt sofort alkoholische Bromlösung — etwa $^n/_5$—$^n/_{10}$ — hinzu, so daß die Lösung gelb bis braun wird, schwenkt um und gibt unmittelbar darauf 2 ccm 10-proz. β-Naphthollösung hinein, bis die Lösung entfärbt ist. Alles dies läßt sich gut in 15 Sekunden ausführen; nun wird Jodkalium hinzugesetzt, erwärmt und mit $^n/_{10}$-Thiosulfat zurücktitriert.

Ester g	Titer ccm	Enol %
1.4130	16.35	7 52
1.6258	18.99	7.47
1.0795	12.45	7.50
1 4429	16.8	7.56
1.3508	16.1	7.75
1.5843	18.3	7.51
1.7974	20.7	7.48
	Mittel:	7.51

Da bei dieser Methode nur während 15 Sekunden sich Keton umlagert und das Resultat so beeinflussen kann, ist der Titrationsfehler hier sicher nicht größer als 0.1—0.2 %. Die Fehler der Ablesung beim Umschlag mit Brom fallen hier völlig weg. Der wahre Wert des Gleichgewichtsesters dürfte also bei 7.4 % Enol liegen.

Selbstverständlich lassen sich nach dieser verbesserten Methode auch die Lösungen des Esters titrieren: man verdünnt die Lösung rasch mit Alkohol, fügt Bromlösung im Überschuß und sofort darauf β-Naphthollösung hinzu und titriert mit Jodkalium und Thiosulfat

zurück. Die Resultate der früheren Arbeit werden hierdurch, wie zahlreiche Stichproben ergaben, nur unwesentlich modifiziert.

Will man die Titrationsmethode auf andere Keto-Enol-Tautomere übertragen, so muß man prüfen, ob das Enol das Brom momentan addiert, und ob die Umlagerung nicht zu schnell ist. So addiert z. B. Acetyldibenzoylmethan bei 0° so langsam, so daß man die Titration bei + 10° ausführen muß, was natürlich den Umlagerungsfehler vergrößert. Andererseits ist bei Verbindungen wie Diacetylaceton, das nach zwei Molekülen Brom einen sehr unscharfen Umschlag gibt, endlich bei Dimethylcyclohexandion und bei Succinylobernsteinsäureester die Umlagerungsgeschwindigkeit auch bei — 7° zu groß, als daß ein scharfer Umschlag sich erkennen ließe. Dagegen lassen sich Verbindungen wie Acetylaceton, Benzoylessigester, Oxalessigester, Acetondicarbonessigester sehr gut titrieren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß beim Acetessigester die Titrationsmethode Werte liefert, die — bei Abwesenheit eines andern Lösungsmittels als Alkohol — innerhalb sehr geringer Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Differenz des Knorrschen Wertes von dem unsrigen kann also nicht an der Ungenauigkeit der Titrationsmethode liegen; eine Erklärung für diese Differenz läßt sich einstweilen noch nicht geben.

2. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration.

Ob das Gleichgewicht zweier isomerer oder desmotrop-isomerer Körper von der Konzentration abhängig ist, ist bis jetzt noch nicht mit Hilfe chemischer Methoden experimentell untersucht. Theoretisch ließ sich vermuten, daß bei unendlich großer Verdünnung das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig sein müßte; hierauf aufbauend, hat kürzlich Jean Piccard[1]) eine Methode begründet, um in fraglichen Fällen Isomerie von Polymerie zu unterscheiden. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt nämlich, wenn ein Körper a in zwei Körper b dissoziiert, wie es z. B. beim Triphenylmethyl der Fall ist, die Gleichung:

$$\frac{Ca^2}{Cb} = K.$$

Damit dies Verhältnis erfüllt bleibt, muß sich bei steigender Verdünnung die Menge der dissoziierten Bestandteile verhältnismäßig vermehren.

---

[1]) A. 381, 347 [1911].

Bei Isomeren dagegen gilt die Gleichung

$$\frac{Ca}{Cb} = K,$$

bei ihnen ist also das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig.

Diese Theorie gilt jedoch nur für den Fall, daß bei der Verdünnung das Lösungsmittel selbst konstant bleibt, d. h. nur für unendlich verdünnte Lösungen. Bei konzentrierteren Lösungen dagegen war eine Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit, also Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration, zu erwarten, worauf auch Piccard aufmerksam machte.

Es ließ sich nun absolut nicht voraussehen, von welcher Verdünnung ab die Lösung »unendlich« verdünnt wird, von wann ab also das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig wird.

Wir haben nun das Gleichgewicht des Acetessigesters in verschieden konzentrierten Lösungen bestimmt. Zunächst aber haben wir uns durch eine Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol überzeugt, daß der Ester nicht assoziiert ist.

K = 59	Benzol g	Ester g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
	18.25	0.3119	0.669	127.7	130
	18.25	0.6568	1.370	131.3	130
	18.25	0.9516	1.951	133.7	130

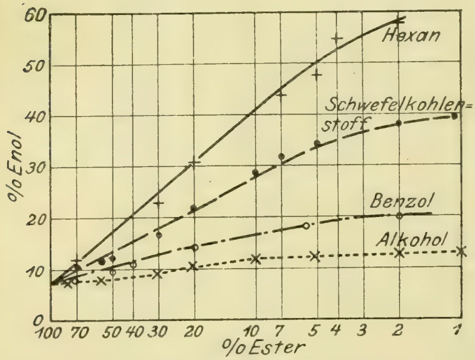
Zur Gleichgewichtsbestimmung wurden die verschieden konzentrierten Lösungen des Esters 3—4 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann nachgewogen, mit der etwa sechsfachen Menge stark gekühlten Alkohols verdünnt, mit alkoholischer Bromlösung versetzt, mit Naphthollösung entfärbt und der gebildete Brom-acetessigester mit Jodkalium und Thiosulfat titriert.

I. Acetessigester in absolutem Alkohol.

Ester g	Lösungsmittel g	Titer ccm	Ester %	Enol %
1.7730	0.9340	21.3	65	7.8
1.539	1.160	19.1	57	8.1
0.895	1.767	12.0	34	8.7
1.0844	3.255	17.0	25	10.2
1.254	6.1	20.8	19	10.8
1.107	9 1	19.8	11	11.6
1.384	25	26.7	5.6	12.5
0.990	45	19.6	2.2	12.7
0.4808	48	9.8	1.0	13.2

Ester g	Lösungsmittel g	Titer ccm	Ester %	Enol %
II. Acetessigester in Benzol.				
1.952	0.486	25.0	80	8.3
2.088	1.315	30.0	61	9.3
1.462	1.960	26.2	42	11.7
0.941	4.022	20.8	18	14.3
0.469	8.402	13.0	5.2	18.0
0.284	12.982	9.0	2.1	20.6
III. Acetessigester in Schwefelkohlenstoff.				
1.883	0.395	23.2	82	8.0
1.948	0.905	32.4	68	10.8
1.389	0.653	22.7	68	10.6
1.025	0.655	18.4	61	11.7
0.530	0.486	9.9	52	12.1
0.452	0.822	12.2	35	17.5
0.646	1.327	17.5	32	17.6
0.561	2.107	19.7	21	22.8
0.506	3.512	22.5	12	28.9
0.580	4.697	25.9	11	29.0
0.592	5.817	28.3	9.2	31.0
0.622	7.741	31.5	7.4	32.8
0.627	10.900	33.5	5.4	34.7
0.571	26.051	34.1	2.1	38.8
0.345	36.099	20.8	0.9	39.2
IV. Acetessigester in *n*-Hexan.				
1.877	0.211	27.1	90	9.3
1.561	0.210	22.0	88	9.2
1.978	0.283	28.4	87	9.3
1.080	0.219	15.6	83	9.4
0.995	0.440	19.7	69	12.3
1.104	0.486	20.7	69	12.2
0.607	1.254	21.6	32	23.1
0.975	2.034	34.9	32	23.2
1.120	3.328	45.9	25	26.6
0.621	1.914	27.6	24	28.9
0.578	1.769	25.4	24	28.5
0.618	2.294	30.0	21	31.5
0.939	4.021	44.4	19	30.7
0.672	3.245	35.5	17	34.3
0.556	3.224	31.5	15	36.8
0.563	3.944	34.4	12	39.7
0.624	4.636	36.0	12	37.5
0.706	5.279	40.3	12	37.1
0.759	6.262	47.6	10	40.7
0.484	4.544	31.9	9.6	42.8
0.605	6.519	40.8	8.5	43.8
0.632	8.537	43.1	6.8	44.3
0.563	10.384	41.9	5.1	48.4
0.121	3.100	10.5	3.7	56.3
0.113	6.552	10.2	1.7	58.6

Es ergibt sich also das überraschende Resultat, daß bis zu den Verdünnungen, die sich mit Hilfe der Titration noch genau untersuchen lassen, d. i. bis zu $^{n}/_{5}$ — $^{n}/_{10}$-Lösungen, die Menge des Enols sich mit der Verdünnung vermehrt, das Gleichgewicht also von der Konzentration abhängig ist. Dies ist nach unserer Ansicht vielleicht so zu deuten, daß das Lösungsmittel selbst auch bei diesen Verdünnungen nicht als konstant anzusehen ist; d. h. Lösungsmittel ist eben nicht reiner Alkohol, Benzol usw., sondern eine wechselnde Mischung von Alkohol und Acetessigester. Wie nun Dimroth[1]) gezeigt hat, ist das Gleichgewicht von der Löslichkeit der beiden Komponenten abhängig. Bedenkt man nun, durch wie geringe Zusätze die Löslichkeit beeinflußt werden kann, so erscheint die Vorstellung ganz annehmbar, daß durch Zusatz von Acetessigester die Löslichkeit der Ketonform erhöht und damit ihr Mengenanteil beim Gleichgewicht vergrößert wird.



Gleichgewicht des Acetessigesters bei verschiedenen Konzentrationen.

In nebenstehender Kurve sind die Logarithmen der Prozentgehalte der Lösung an Ester auf der Abszisse aufgetragen, so daß also gleich starken Verdünnungen (z. B. von 40% auf 20% und von 20% auf 10%) gleiche Strecken der Abszisse entsprechen. Der Gehalt an Enol ist auf der Ordinate aufgezeichnet. Es scheint, als ob bei großen Verdünnungen[2]), von $^{n}/_{20}$ abwärts, die Kurve wagerecht wird, so daß tatsächlich dann das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig wäre; doch sind die Fehler der Methode dann schon zu groß, als daß sich dies einwandfrei feststellen ließe.

---

[1]) A. **377**, 127 [1911].

[2]) Die von J. Piccard ausgeführten Messungen sind bei sehr großer Verdünnung gemacht.

354. Kurt H. Meyer: Die Eisenchlorid-Reaktion der Enole. Über Keto-Enol-Tautomerie. IV.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August 1911.]

Die Eisenchlorid-Reaktion der Enole ist besonders von Hantzsch und Desch[1]) ausführlich untersucht worden. Sie maßen die Leitfähigkeit einer Lösung von Eisenchlorid, die mit Acetessigester versetzt wurde. Durch die Bildung des Eisenenolats wird nämlich Salzsäure in Freiheit gesetzt, die sich in einer erhöhten Leitfähigkeit des Systems anzeigt. Da in der Regel die Leitfähigkeit langsam ansteigt, kann man schließen, daß sich das Enolat langsam bildet. Später hat Stobbe[2]) die Eisenchlorid-Reaktion bei tiefer Temperatur in verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel studiert und gefunden, daß die Farbe des Enolats erst nach meßbar langer Zeit auftritt. Quantitative Daten über die Geschwindigkeit der Enolbildung und über die Menge der gebildeten Enoleisenverbindung liegen aber bis jetzt nicht vor. Allerdings schließen Hantzsch und Desch aus ihren Messungen, daß in einer Eisenenolatlösung des Acetessigesters trotz der intensiven Farbe nur sehr wenig Enolat vorhanden ist; doch wird dieser Schluß durch die folgende Untersuchung nicht bestätigt.

A. Das Gleichgewicht.

Ebenso, wie man im Acetessigester das Enol durch das Titrieren mit Brom quantitativ bestimmen kann, gelingt dies auch bei Gegenwart von Eisenchlorid, wobei man einfach so lange mit Bromwasser titriert, bis die violette Farbe des Enolats eben verschwunden ist.

Dieses Wegtitrieren der Enolat-Farbe läßt sich zu einem sehr schönen Demonstrationsversuch verwerten. Eine kalte, wäßrige Lösung des Acetessigesters gibt, worauf kürzlich Hantzsch[3]) aufmerksam gemacht hat, zunächst fast gar keine Eisenchlorid-Reaktion, vielmehr bildet sich das tieffarbige Enolat langsam. Wenn die Farbe intensiv genug geworden ist, gibt man einige Tropfen Bromwässer hinzu; die Farbe verschwindet sofort, kehrt aber — durch weitere Enolisation — sehr bald wieder, läßt sich durch Bromwasser wieder vernichten und kommt abermals wieder.

Zur quantitativen Bestimmung muß man daher, um einigermaßen genaue Resultate zu erzielen, sehr rasch titrieren und bei 0° arbeiten, um eine Enolisation während der Titration selbst möglichst auszuschließen. Zur quantitativen Bestimmung des Gleichgewichts wurden

[1]) A. **323**, 1 [1902]. [2]) A. **352**, 123 [1907]. [3]) B. **43**, 3068 [1910].

wechselnde Mengen von wäßriger Lösung von Acetessigester mit verschiedenen Mengen $^{n}/_{10}$-Eisenchloridlösung versetzt, die aus sublimiertem Eisenchlorid frisch bereitet war (1.6 g in 100 ccm). Die Lösungen wurden auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt, eine Stunde zur Einstellung des Gleichgewichts bei 0° stehen gelassen, dann durch Hineingeben von viel Eisstückchen abgekühlt und mit $^{n}/_{10}$-Bromwasser titriert.

Angewandt $^{n}/_{10}$-Ester in ccm	20	20	20	20	15	10	5
Angewandt $FeCl_3$ in ccm. .	2	2.5	5	10	10	15	20
Verbrauch an $^{n}/_{10}$-Bromwasser	1 8	2.1	3.0	3.6	2.8	2.3	1.2
$FeCl_3$ in Mol-Proz. des angew. Esters	10	12	25	50	66	150	400
Gebildetes Enol in % . . .	4.5	5.2	7.5	9.0	9.1	11.5	12
$1.4\sqrt{C_{Ester}\,.\,C_{FeCl_3}}$ [1]) . . .	4.7	5 2	7.5	10.5	12	17	30

Ester in ccm	20	20	20	20	10	5	2
$FeCl_3$ in ccm	2	5	10	20	20	20	20
Bromwasser	1.6	2.9	3.2	4.0	2.2	1.2	0.6
$FeCl_3$ in Mol-Proz. des Esters	10	25	50	100	200	400	1000
Gebildetes Enol in % . . .	4	7.2	8	10	11	12	12
$1.4\sqrt{C_{Ester}\,.\,C_{FeCl_3}}$	4.7	7.5	10.5	15			

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das Eisenchlorid direkt enolisierend wirkt und daß die Menge des gebildeten Enols von der Menge des Eisenchlorids abhängig, aber ihr nicht proportional ist. Offenbar wird ein Teil des Enols komplex gebunden und dem Gleichgewicht entzogen. Versucht man, eine Formel für die Menge des gebildeten Enolates aufzustellen, so lassen sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die folgenden Gleichungen ansetzen; C_{Enol} und C_{Keton} bedeuten die Konzentrationen von Enol, Keton, usw.

$$\frac{C_{Enol'}\,.\,C_{Fe^{\cdot}}}{C_{Eisenenolat}} = K_1,\quad \frac{C_{Enol'}\,.\,C_{H^{\cdot}}}{C_{undiss.\,Enol}} = K_2,\quad \frac{C_{Enol}}{C_{Keton}} = K_3,$$

$$C_{Enolat} = K\,.\,C_{Enol'}\,.\,C_{Fe^{\cdot}} = \frac{C_{Fe^{\cdot}}\,.\,C_{Keton}}{C_{H^{\cdot}}}\cdot K.$$

Die Menge des gebildeten Enolats ist hiernach von der Anzahl der vorhandenen Wasserstoffionen abhängig; in der Tat kann man ja durch Zusatz von Säure das komplexe Salz spalten und die Lösung entfärben. Bei geringer Konzentration des Eisenchlorids kann man nun dessen Hydrolyse und damit die im Eisenchlorid vorhandene freie Säure vernachlässigen und annehmen, daß beim Gleichgewicht gerade soviel Wasserstoffionen vorhanden sind, als Salzsäure durch das Enol aus dem Eisenchlorid in Freiheit gesetzt worden ist:

$$FeCl_3 + C_6H_9O_2.OH = FeCl_2C_6H_9O_3 + HCl.$$

[1]) 1.4 ist eine willkürlich gewählte Konstante.

Man erhält dann: $C_{H^\cdot} = C_{Enolat}$.

$$C_{Enolat} = K \sqrt{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \cdot C_{Keton}}.$$

Setzt man ferner die Konzentration der Fe-Ionen gleich der Konzentration des Eisenchlorids, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$C_{Enolat} = K \cdot \sqrt{C_{FeCl_3} \cdot C_{Keton}}.$$

In den obigen Tabellen ist zum Vergleich unter die gebildete Enolmenge diejenige Menge gesetzt, die sich nach der Formel

$$1.4 \sqrt{C_{FeCl_3} \cdot C_{Keton}}$$

berechnen würde. Wie man sieht, stimmen die Zahlen bei geringen Konzentrationen des Eisenchlorids leidlich überein, divergieren dagegen sehr stark bei höheren Konzentrationen. Dies dürfte darauf beruhen, daß in letzterem Falle die freie Säure im Eisenchlorid das Gleichgewicht beeinflußt; ferner vielleicht auch darauf, daß bei höheren Enol-Konzentrationen, die mehr Bromlösung verbrauchen, der freiwerdende Bromwasserstoff etwas Enolat zerstört.

In alkoholischer Lösung ist die Menge des gebildeten Enolats sehr viel schwerer zu bestimmen, da der Titerumschlag erheblich undeutlicher ist und nach Vernichtung der Enolfarbe noch die tiefgelbe Farbe des Eisenbromids in Alkohol bestehen bleibt, die leicht zu Verwechselungen führen kann. Auch ist anscheinend die Umlagerungsgeschwindigkeit in Alkohol durch Eisenchlorid katalytisch stark vergrößert, da die Enolat-Farbe nach dem Wegtitrieren sehr rasch wiederkommt. Man muß hier also mit einem Fehler von bis zu 10% rechnen.

Titration in Alkohol bei 0°.

Angewandt $^n/_{10}$-Ester in ccm	20	20	20	10	5
Angewandt $^n/_{10}$-Eisenchlorid .	2	5	10	10	10
Gef. $^n/_{10}$-Bromwasser . . .	7	12	14	6	4
$FeCl_3$ in % des Esters . .	10	25	50	100	200
Prozente Enol	18	30	35	30	40

B. Die Bildungsgeschwindigkeit des Enolats.

Wie oben erwähnt, bildet sich das Enolat langsam aus den Komponenten. Dies kann sowohl darauf beruhen, daß das in wäßriger Lösung allein enthaltene Keton sich langsam enolisiert als auch darauf, daß die Bildung des komplexen Enolats selbst Zeit beansprucht. Aus den erwähnten Versuchen von Stobbe geht hervor, daß in alkoholischer Lösung bei der Temperatur des Äther-Kohlensäure-Gemisches das Enolat sich langsam bildet; denn die alkoholischen Lösungen, die bereits Enol enthalten, färben sich nur langsam mit Eisenchlorid. Anders bei gewöhnlicher Temperatur. Enolhaltige Lösungen geben sofort die Eisenchlorid-Reaktion, z. B. die alkoholische und eine ganz frisch be-

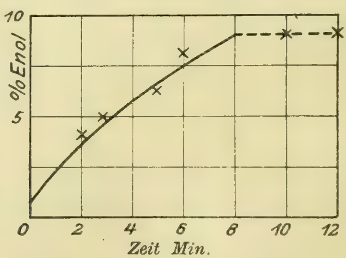
reitete wäßrige Lösung. Auch färben sich die wäßrigen Lösungen von Acetylaceton, die auch beim Gleichgewicht noch Enol enthalten, sofort intensiv mit Eisenchlorid. Dies ließ darauf schließen, daß die Bildung des Enolats selbst sehr schnell verläuft, und daß die Langsamkeit der Bildung beim Acetessigester auf die Enolisierung zurückzuführen ist.

Eine genaue Entscheidung war durch Folgendes zu erwarten: Beruhte die Langsamkeit der Enolatbildung auf der Bildung eines Komplexes, so ist die Reaktion bimolekular, beruht sie auf der Umlagerung, so ist sie monomolekular. Im ersten Falle mußt die ein der Zeiteinheit gebildete Menge Enolat von der Konzentration des Enols und des Eisenchlorids abhängig sein; im zweiten dagegen war sie von der des Eisenchlorids unabhängig.

Zur Entscheidung wurden je 20 ccm wäßrige $^{n}/_{10}$-Esterlösung mit verschiedenen Mengen Eisenchloridlösung bei 0° versetzt und die nach 5 Minuten gebildete Menge Enol titriert.

Angewandt Ester in ccm . . .	20	20	20
Angewandt Eisenchlorid in ccm	5	10	20
Titer	2.8	2.7	3.2
Prozente Enol	7	7	8

Die gebildete Menge Enolat ist also von der Konzentration des Eisenchlorids nahezu unabhängig; die Reaktion ist monomolekular. Übereinstimmend hiermit erhält man die Kurve einer monomolekularen Reaktion, falls man die Enolatbildung bis zu Ende verfolgt, indem man gleiche Mengen Ester mit der gleichen Menge Eisenchlorid versetzt und nach verschiedenen Zeiten titriert.



Enolisation durch Eisenchlorid.

T = 0°	Zeit Min.	Ester	$FeCl_3$	Titer	Enol in %	K
	2	20	10	1.6	4	0.019
	3	20	10	2.0	5	0.018
	5	20	10	2.7	6.8	0.015
	6	20	10	3.4	8.5	0.015
	10	20	10	3.6	9	
	3 Stdn.	20	10	3.6	9	

Das Enolat bildet sich also in der folgenden Weise: Das Keton enolisiert sich dauernd und das gebildete Enol, das sich sonst sofort zurückketisieren würde, wird durch das Eisenchlorid sofort komplex gebunden, gewissermaßen weggefangen, und dieser Prozeß geht so lange vor sich, als noch Eisenchlorid verfügbar ist. Der Vorgang ist also vollkommen analog der Enolisierung durch Halogen. Für diesen hat schon Lapworth gezeigt, daß es sich um eine monomolekulare Reaktion handelt.

Die oben ermittelte Geschwindigkeitskonstante $K = 0.017$ ist etwa dieselbe, wie ich sie früher für die Umlagerung des Esters in $^n/_{10}$-Salzsäure erhielt. Die katalytische Wirkung des Eisenchlorids in Wasser ist also eben so stark, oder richtiger ebenso schwach, wie die von freier Salzsäure.

In alkoholischer Lösung dagegen scheint Eisenchlorid die Umlagerungsgeschwindigkeit stark katalytisch zu beeinflussen. Eine genaue Messung der Geschwindigkeit wurde durch den unscharfen Titerumschlag vereitelt. Immerhin läßt sich zeigen, daß das Gleichgewicht nicht momentan eingestellt wird; denn wenn man zu einer alkoholischen Lösung die äquivalente Menge Eisenchlorid hinzufügt und sofort titriert, so erhält man den unveränderten Wert des Esters in alkoholischer Lösung, nämlich etwa 12%. Nach einigen Minuten jedoch sind bereits 30% Enol vorhanden.

---

355. Kurt H. Meyer: Die Desmotropie des Benzoylessigsäure-methylesters.

Über Keto-Enol-Tautomerie. V.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Während die desmotropen Formen des Acetessigesters bei gewöhnlicher Temperatur nur als Öle zu erhalten sind, kann man das Enol des nahe verwandten Benzoylessigesters leicht krystallisiert bekommen. Benzoylessigsäuremethylester bildet ein dickflüssiges Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Zufolge der Titration, die nach der oben beschriebenen Methode mit überschüssigem Brom und

β-Naphthol ausgeführt wurde, enthält er bei Zimmertemperatur 16.7 % Enol.

	Ester	Titer	Enol
Benzoylessigsaures Methyl	0.4728 g	8.91 ccm	16.78 %
	0.3812 »	7.13 »	16.66 »
		Mittel:	16.7 %
Benzoylessigsaures Äthyl	0.3750 g	11.33 ccm	29.02 %
	1.077 »	33.0 »	29.45 »
		Mittel:	29.2 %

Löst man den Ester in stark gekühlter Natronlauge und fällt mit stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure aus, so fällt das freie Enol ölig aus und erstarrt beim heftigen Umschütteln krystallinisch. Das Enol läßt sich abfiltrieren, auf Ton streichen und im absoluten Vakuum trocknen. Bald zerfließt es jedoch zu einem Öl und wird allmählich zu dem ursprünglichen Gemenge von Enol und Keton. Dieses Verhalten erinnert somit lebhaft an die Eigenschaften des Isophenylnitromethans, dessen krystallisierter Acikörper bald zu dem öligen Nitrokörper zerfließt.

Das Enol des Benzoylessigesters, *β-Oxy-zimtsäure-methylester*, schmilzt unscharf zwischen 30° und 40°, um nach raschem Abkühlen wieder zu erstarren. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt; sie reagiert ferner sehr schnell mit *anti-p*-Nitrophenyl-diazohydrat.

Die auf Ton gestrichenen Krystalle des frisch dargestellten Enols wurden zur Analyse eine Stunde lang im absoluten Vakuum von Feuchtigkeit befreit; ein geringer Teil an den Rändern war bereits etwas ölig geworden.

0.1808 g Sbst.: 0.4449 g CO_2, 0.0934 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.38, H 5.66.
Gef. » 67.11, » 5.78.

Ferner wurden 0.3 g der getrockneten Substanz in einem Uhrgläschen im Vakuum aufgehoben. Nach einem Tage war der größte Teil, nach 2 Tagen alles zerflossen; das Gewicht war dabei vollkommen konstant geblieben.

Die Titration des krystallisierten Enols mit Brom in Alkohol ergab nach zweistündigem Trocknen:

0.1478 g Sbst. verbrauchten 15.10 ccm $^n/_{10}$-Br, enthielten also 89.1 % Enol.

Das Gleichgewicht des Esters in Lösungen wurde nur in einigen wenigen Lösungsmitteln bestimmt, indem Lösungen zwei Tage stehen gelassen, dann mit Alkohol verdünnt und rasch titriert wurden. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie beim Acetessigester.

T = 20° Lösungsmittel	Ester g	Titer ccm	Enol %
Eisessig	0.6328	9.97	14
Alkohol	0.3700	8.86	21
Schwefelkohlenstoff . .	0.2335	14.70	56
Hexan	0.1615	12.50	69

Auch die Umlagerungsgeschwindigkeit ist von derselben Größenordnung wie die des Acetessigesters, wie die folgende Bestimmung zeigt. Je 10 ccm einer bei 0° hergestellten Lösung von Benzoylessigester in absolutem Alkohol wurden nach verschiedenen Zeiten titriert.

T = 0° Zeit Min.	Ester g	Titer ccm	Enol %	$K_1 + K_2$
0	—	—	16.7	—
3	0.328	7.5	19.8	0.12
6	0.328	8.4	22.8	0.15
13	0.328	9.2	24.9	0.14
20	0.328	9.7	26.3	—
30	0.328	9.7	26.3	—

Hieraus und aus $\frac{K_1}{K_2} = \frac{74}{26}$ berechnet sich:

$$K_1 = \text{Ketisierung} = 0.10,$$
$$K_2 = \text{Enolisierung} = 0.04.$$

Der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichts.

Wie früher gezeigt worden ist, verschiebt sich das Gleichgewicht des Acetessigesters in alkoholischer Lösung mit steigender Temperatur zugunsten des Ketons; das Gleiche ist auch beim Benzoylessigester der Fall. Die alkoholische Lösung wurde zum Sieden erhitzt, in viel kalten Alkohol gegossen und sofort titriert.

Ester	Titer	Enol
0.6270 g	9.6 ccm	13.6 %.

Die siedende alkoholische Lösung enthält also nur etwa halb soviel Enol wie die auf 0° abgekühlte.

In homogenem Zustande ist das Gleichgewicht des Acetessigesters von der Temperatur unabhängig. Dem gegenüber zeigt Benzoylessigester einen deutlichen Temperaturkoeffizienten: Das Gleichgewicht verschiebt sich mit der Temperatur zugunsten des Ketons. Der Ester wurde längere Zeit auf 100° erwärmt und dann titriert; eine andere Portion wurde kurz zum Sieden erhitzt und dann quantitativ bestimmt.

Temperatur 0	Ester g	Titer ccm	Enol %
18	—	—	16.7
100	0.619	10.5	15.2
200	0.859	13.3	13.8
200	0.556	8.8	14.1

Ebenso zeigt auch das Acetylaceton einen Temperaturkoeffizienten; es enthält bei höherer Temperatur ebenfalls etwas mehr Keton als bei tiefer. Wenn also beim Acetessigester das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig ist, so ist dies nicht in seiner Natur als Keto-Enol-desmotroper Körper begründet, sondern eine konstitutive Eigenschaft des Acetessigesters selbst.

---

356. Hans Stobbe: Isomerie und Polymorphismus.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In seiner letzten Abhandlung erwähnt E. Biilmann[1]) meine neulichen theoretischen Betrachtungen[2]) über »Isomerie und Polymorphismus«. Ich ersehe daraus, daß unsere Anschauungen über diesen Gegenstand nicht völlig übereinstimmen, und daß ich auch in einem nicht unwesentlichen Punkte mißverstanden worden bin. Dies veranlaßt mich, noch einmal meinen Standpunkt in etwas veränderter Form klarzulegen.

---

[1]) B. **44**, 827 [1911]. [2]) A. **374**, 257 [1910].

Da es sich um Isomerie handelt, also um den atomistischen Bau von Molekülen empirisch gleich zusammengesetzter chemischer Verbindungen, so kann eine solche Betrachtung nur unter Berücksichtigung molekular- und atomtheoretischer Begriffe geführt werden. Existieren zwei im krystallinischen Zustande verschiedene Stoffe A und B von gleicher empirischer Zusammensetzung, so kann ihre Verschiedenheit auf zweierlei Weise gedeutet werden, entweder durch eine verschiedene Anordnung der Atome in ungleichen Molekülen oder durch eine verschiedene Gruppierung identischer Moleküle in ungleichen Krystallen. Im ersten Falle bezeichnen wir die Stoffe A und B als zwei isomere chemische Verbindungen, im anderen Falle als zwei Erscheinungsformen, zwei Gattungen (Modifikationen) einer einzigen polymorphen chemischen Verbindung. Sind A und B zwei Isomere, so wird ihre Verschiedenheit selbstverständlich nicht nur in krystalliner Form, sondern auch im gelösten und im geschmolzenen Zustande vorhanden sein. Sind dagegen A und B nur zwei Erscheinungsformen einer einzigen chemischen Verbindung, so werden ihre Lösungen und ihre Schmelzflüsse immer nur identisch sein können. Die Grenze zwischen Isomerie und Polymorphismus ist, unter diesen Voraussetzungen, scharf gezogen. Ein »Grenzgebiet«, das E. Biilmann aus meinen früheren Ausführungen herauszufinden geglaubt hat, existiert nicht.

Wenn nun hiernach die theoretische Scheidung zwischen Isomerie und Polymorphismus so außerordentlich einfach ist, so begegnet die experimentelle Feststellung dieser Grenze, d. h. die experimentelle Ergründung, ob bei zwei festen Stoffen A und B das eine oder das andere vorliegt, sehr häufig großen Schwierigkeiten, und ganz besonders dann, wenn es sich um zwei Individuen mit sehr angenäherten physikalischen Konstanten oder mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit handelt. Haben wir in einem gegebenen Falle mit dem besten, uns gegenwärtig verfügbaren, experimentellen Rüstzeuge ermittelt, daß die Lösungen und die Schmelzflüsse von A und B unter allen Umständen und zu allen Zeiten, sowohl direkt nach der Auflösung und Schmelzung als auch hinterher, sowohl direkt nach dem Erhitzen und nach der Abkühlung als auch in späteren Zeitperioden, identisch sind, so können die beiden festen Individuen zwar noch immer als zwei sehr ähnliche, sich momentan oder fast momentan umlagernde chemische Verbindungen, mit demselben Rechte aber auch als zwei Gattungen einer einzigen polymorphen chemischen Verbindung, angesprochen werden.

Liegt ein solcher Fall vor und sprechen keine anderen Gründe für eine chemische Verschiedenheit, so befinden wir uns eben hart

»an der Grenze«[1]) zwischen Isomerie und Polymorphismus. Wir können nicht sagen, ob wir auf der einen oder der anderen Seite dieser Grenzlinie stehen. Einige Forscher werden A und B trotz mangelnder Beweise als isomer ansprechen, andere als zwei Gattungen eines polymorphen Stoffes. Ich neige zur zweiten Auffassung und halte beispielsweise den Kalkspat und den Aragonit für zwei Gattungen des dimorphen Calciumcarbonates; Rutil, Anatas und Brookit für drei Gattungen des trimorphen Titanoxyds, die vier krystallographisch verschiedenen Monochloressigsäuren für vier Gattungen einer einzigen tetramorphen Säure usw. Und zwar halte ich die genannten chemischen Verbindungen so lange für polymorph, als nicht die Existenz zweier chemisch verschiedener Calciumcarbonate usw. auf irgend eine Weise sicher bewiesen ist.

Hierdurch wird ohne weiteres zugegeben, daß den »polymorphen« Stoffen eine gewisse Unsicherheit anhaftet, die man aber gerne mit in den Kauf nehmen soll, weil gerade sie der Ansporn zu weiteren eingehenderen Studien sein wird. Es steht bei der Entwicklung unserer Wissenschaft außer allem Zweifel, daß durch Verbesserung unserer Instrumente und unserer Untersuchungsmethoden, z. B. durch verfeinerte Beobachtung der Krystallisations-, Schmelz- und Erstarrungserscheinungen, durch Auffindung von Mitteln zur Verlangsamung der Umlagerungsgeschwindigkeit (niedere Temperatur, negative Katalysatoren), durch exaktere Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zweier Individuen, durch geschicktere Handhabung in der Darstellung und Zerlegung ihrer Derivate usw., zwei heute als Gattungen »eines« dimorphen chemischen Stoffes bezeichnete Gebilde später als »zwei« wahre isomere Verbindungen erkannt werden. Man vergleiche hierzu die beiden Benzophenone, die nach Karl Schaum[2]) nicht mehr als zwei Gattungen eines dimorphen Diphenylketons, sondern als zwei isomere Benzophenone zu betrachten sind.

Die chemische Forschung wird auf dem Felde des Polymorphismus einen ähnlichen »auflösenden« Weg gehen, wie auf dem Gebiete der Tautomerie, wo man schon sehr häufig an Stelle eines, zuerst als »tautomer« bezeichneten, nach zwei Formeln reagierenden, festen Stoffes, schließlich doch zwei verschiedene, feste, isomere, je nach einer Formel reagierende Stoffe aufgefunden hat. Ein tautomerer

[1]) Ich hatte in meinen ersten Ausführungen gesagt »auf der Grenze«. Das obige Vorwort »an« ist vielleicht präziser und scheint mir jedes Mißverständnis auszuschließen.

[2]) Ch. Z. **34**, 417 [1910].

Stoff ist eben auch ein solcher, dem immer eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Und wie man daher nie aufhören wird, ein zweites Benzochinon, ein zweites Carbostyril, ein zweites Phloroglucin zu suchen, oder, wie man wenigstens bestrebt sein wird nachzuweisen, daß beispielsweise der bekannte Phloroglucin-Krystall eine feste Lösung eines Tri-Enols und eines Tri-Ketons ist, so wird der forschende Chemiker auch immer danach trachten, zwei Gattungen eines polymorphen Stoffes schließlich doch als zwei isomere chemische Verbindungen zu entlarven.

---

357. Hans Stobbe und Fritz Reuss: Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Um zu entscheiden, ob die Allozimtsäure (68°-Säure, Liebermann) und die beiden Isozimtsäuren (58°-Säure, Liebermann), und 42°-Säure, Erlenmeyer sen.) drei wahre isomere chemische Verbindungen oder nur drei Gattungen einer einzigen chemischen Verbindung, der trimorphen *cis*-Zimtsäure, seien, war ein möglichst umfassendes Studium ihrer Lösungen und ihrer Schmelzflüsse erforderlich.

Über die Lösungen liegen bereits mehrere Versuchsergebnisse vor, sowohl Leitfähigkeitsmessungen wäßriger Lösungen von Ostwald[1]) und von Bjerrum[2]), als auch Messungen der Lichtabsorption[3]) verschieden konzentrierter, wäßriger und alkoholischer Lösungen. Alle diese Untersuchungen haben dargetan, daß die Lösungen der Drillingssäuren gleiche Konstanten haben, und daß sie demnach als identisch zu betrachten sind.

Physikalische Konstanten der Schmelzflüsse der Drillinge waren bisher noch nicht ermittelt. Wir haben uns daher, wie bereits früher mitgeteilt[4]), diese Aufgabe gestellt und die Lichtrefraktion der geschmolzenen Säuren untersucht. Unser Programm war folgendes: Wir wollten die Schmelzflüsse teils oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes der drei Säuren, teils auch in möglichst weit unterkühltem

---

[1]) In Abhandlungen von C. Liebermann, B. 36, 181 [1903]; 23, 516 [1890].

[2]) B. 43, 571 [1910]; in einer Abhandlung von E. Biilmann.

[3]) B. 43, 504 [1910]. [4]) Ebenda, Anmerkung S. 507.

Zustande untersuchen; die Schmelze der 68°-Säure also mindestens in einem Temperaturbereich von oberhalb 70° bis unterhalb 58°, die Schmelze der 58°-Säure in dem Bereich von 70—42° und schließlich die 42°-Säure bei Temperaturen oberhalb ihres eigenen Schmelzpunktes.

Versuchsanordnung.

Zur Verwendung kam ein mit Heizvorrichtung versehenes Pulfrichsches Refraktometer, auf dessen Glasprisma ein für die Aufnahme des Untersuchungsobjektes dienender Glaszylinder aufgekittet wird. Der Zylinder ist oben durch einen eingeschliffenen Glasstopfen, in den das Thermometer eingelassen ist, zu verschließen. Alle Teile sind mit Metallmänteln umgeben, durch die ein Wasserstrom von konstanter Temperatur geleitet werden kann. Der Strom passiert einen verstellbaren Thermostaten. Nach sorgfältiger Abspülung sämtlicher Apparatenteile mit Äther wurden 0.5 g der zu untersuchenden Säure in den Zylinder geschüttet, möglichst schnell durch den Thermometereinsatz von der äußeren Luft abgeschlossen und dann mit Hilfe des Warmwasserstroms geschmolzen. Wenn alles verflüssigt und die Temperatur sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts konstant eingestellt hatte, wurde die erste Ablesung des Ablenkungswinkels, immer nur für die rote C-Linie des Wasserstoff-Spektrums, ausgeführt. Hierauf wurde die Schmelze stufenweise unterkühlt oder erwärmt und immer, wenn die Temperatur 4—5 Minuten konstant geblieben war, aufs neue abgelesen. Auf diese Weise erhielten wir die in den folgenden Tabellen angegebenen Winkel.

Die Versuche wurden durch mancherlei Umstände sehr erschwert, insbesondere durch die große Empfindlichkeit der unterkühlten Schmelzflüsse gegen Erschütterungen und gegen Infektion durch Säurekeime. Um ersteres möglichst zu verhüten, mußte das Refraktometer auf einem besonderen Tische, fern ab vom Thermostaten und dem ihn bedienenden Motor aufgestellt werden. Um die sehr große Impfgefahr zu vermeiden, wurden die Säureportionen nur so in den Apparat eingeführt, daß möglichst nur die Bodenfläche des Zylinders, nicht aber die Wände und der Glasschliff, in den der Thermometereinsatz eingeführt wird, von Säurepartikelchen berührt wurden. Trotzdem ließ es sich nicht vermeiden, daß Säurestäubchen (vielleicht am Glasschliff) beim Schmelzen der Hauptmasse nicht mit verflüssigt wurden, und daß diese dann, verursacht durch irgendwelche Erschütterung, in die Schmelze hinabstürzten und sie zur plötzlichen Erstarrung brachten.

Anfangs mißglückten die Versuche häufig, weil der Kitt zwischen Prisma und Zylinder (Chromat-Gelatine) nicht der erhöhten Temperatur

und der Wirkung der geschmolzenen Säuren gewachsen war. Erst später fanden wir in der Formalin-Gelatine ein Bindemittel, das allen Anforderungen entsprach.

Erste Versuchsreihe.

Allozimtsäure [68°-Säure]

(gewonnen durch Einwirkung von Wasserstoff auf Phenylpropiolsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium).

Diese nach dem Verfahren von Paal[1]) bereitete Säure schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 32—35°) scharf bei 68°. Sie wurde im Refraktometer verflüssigt und dann die Schmelze stufenweise bis unter den Schmelzpunkt der 58°-Säure unterkühlt.

Messungstemperatur	71.7°	66.2°	65.9°	62.1°	60.8°	60.1°	52.0°
Ablesungswinkel für die Linie C	50°34′	50°8′	50°6′	49°46′	49°41′	49°38′	49°

Isozimtsäure, Schmp. 58°.

Diese Säure erhielten wir durch Impfung des unterkühlten Schmelzflusses der 68°-Säure mit einem Kryställchen der 58°-Säure. Die erstarrte Masse schmolz bei 58°[2]). Sie wurde zunächst kurz oberhalb ihres Schmelzpunkts, dann bei einigen höheren Temperaturen und schließlich im unterkühlten Zustande gemessen.

Messungstemperatur	59.5°	65.0°	70.1°	70.7°	55.8°
Ablesungswinkel für die Linie C	49° 36′	50° 1′	50° 22′	50° 25′	49° 18′

Bei weiterer Abkühlung erstarrte die Schmelze bei 55° plötzlich zur 68°-Säure. Man mußte daher nochmals schmelzen und abkühlen. Hierbei gelang es, die Schmelze glatt bis auf 30° zu unterkühlen.

Isozimtsäure, Schmp. 42°.

Wird die eben erhaltene, auf 30° unterkühlte Schmelze mit 42°-Säure geimpft, so erstarrt sie zu Krystallen der Impfsäure. Sie wurde bei 42° geschmolzen, allmählich höher erwärmt und bei den folgenden Temperaturen gemessen.

Messungstemperatur	45.8°	50.7°	51.1°
Ablesungswinkel für die Linie C	48° 29′	48° 53′	48° 55′

[1]) B. **42**, 3932 [1909].

[2]) Die eben erstarrte 58°-Säure-Schmelze ist sehr empfindlich gegen Keime der 68°-Säure. Sind solche zugegen, so zehren sie in kurzer Zeit die 58°-Säure auf. Man erhält also wieder die 68°-Säure, die nun unter Wiederholung aller Operationen (Schmelzen, Unterkühlen, Impfen mit 58°-Säure) wieder in die 58°-Säure umzuwandeln ist.

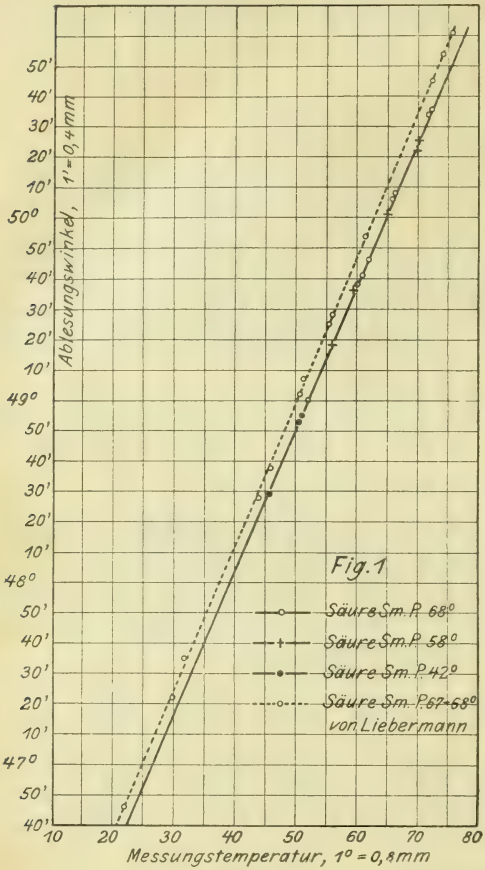


Fig. 1.

Nach dem letzten Versuche erstarrte die Schmelze plötzlich zur 68°-Säure. Um zu zeigen, daß wir wieder die Ausgangssäure vor uns hatten, wurde nochmals geschmolzen und die Schmelze kurz über dem Schmelzpunkt gemessen.

Messungstemperatur 72.6°.
Ablesungswinkel 50.35°.

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, die Ablesungswinkel als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abszissen, so erhält man eine Reihe von Punkten, die sich alle zu einer geradlinigen Kurve verbinden lassen (Fig. 1). Hieraus folgt, daß die Lichtrefraktion aller drei Säuren kontinuierlich und proportional mit der Temperatur sinkt, gerade so wie bei einer notorisch einheitlichen chemischen Verbindung.

Zweite Versuchsreihe.

Allozimtsäure [68°-Säure]

(gewonnen aus einem Anilinsalze von C. Liebermann).

Die für diese Versuche verwandte Säure bereiteten wir aus einem Anilinsalze, das uns Hr. Geheimrat Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Säure schmolz bei 67—68°, also nicht so scharf wie die vorher beschriebene. Wir haben die Schmelze in einem möglichst großen Temperaturbereich gemessen, ohne sie inzwischen, wie in der vorigen Versuchsreihe, durch Impfung in eine der beiden anderen Säuren überzuführen.

Messungstemperatur	75.8°	77.3°	61.4°	56.2°	51.3°	50.8°
Ablesungswinkel für die Linie C	51° 1′	50° 54′	49° 54′	49° 28′	49° 7′	49° 2′

Nach der letzten Messung erstarrte die Schmelze, anscheinend durch bloße Erschütterung, vielleicht auch durch ungewollte Impfung zu der ursprünglichen 68°-Säure. Sie wurde daher nochmals geschmolzen und die Messungen, wie oben, wiederholt. Daß es diesmal gelang, die Schmelze bis auf 22.6° zu unterkühlen, ist einem besonders glücklichen Umstande zuzuschreiben.

Messungstemperatur	72.5°	55.8°	46.2°	44.6°	32.8°	30.1°	22.6°
Ablesungswinkel für die Linie C	50°45′	49°24′	48°38′	48°28′	47°35′	47°22′	46°46′

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve (auch in Fig. 1) ist ebenfalls eine gerade Linie, die allerdings nicht genau mit der ersten zusammenfällt, ihr aber doch auf der ganzen Strecke parallel läuft. Der Abstand der beiden Kurven ist sehr gering und jedenfalls bedingt durch die verschiedene Herkunft der Untersuchungsobjekte und durch eine geringe, der zuletzt untersuchten Säure anhaftende Beimengung.

Trotz dieser kleinen Unstimmigkeit folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Schmelzen der Allo- und Isozimtsäuren in einem Temperaturbereich von etwa 50° die gleiche Refraktion haben, und daß sie daher als optisch identisch zu bezeichnen sind.

---

358. Hans Stobbe: Umwandlungen der Allo- und Isozimtsäuren im Schmelzflusse und in krystalliner Form.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung der drei *m*-Nitrobenzal-desoxybenzoine[1]), an ihren Schmelzflüssen und bei ihren Umwandlungen in krystalliner Form gesammelt habe, waren die Veranlassung, auch die Allo- und die beiden Isozimtsäuren in gleicher Richtung zu studieren. Ich habe mich dabei teilweise einiger bisher nicht angewandter Hilfsmittel bedient, und glaube, daß gerade die auf diesen Wegen gewonnenen Resultate weitere Bestätigungen und mehrfache Ergänzungen der wertvollen Arbeiten von Liebermann[2]), Biilmann[3]), Erlenmeyer sen. und jun.[4]), Paal[5]) und Stoermer[6])

[1]) A. **374**, 257 [1910].

[2]) B. **42**, 1027, 4659 [1909]; **43**, 411 [1910] und früher.

[3]) B. **42**, 182, 1443 [1909]; **43**, 569 [1910].

[4]) A. **287**, 16 [1895]; spätere Zitate siehe bei Biilmann, B. **42**, 184 [1909].

[5]) In Gemeinschaft mit Hartmann, B. **42**, 3930 [1909].

[6]) B. **42**, 4869 [1909].

bilden werden. Die Untersuchung, bei der ich mich der Mitarbeit des Hrn. Fritz Reuß zu erfreuen hatte, gliedert sich in vier Abschnitte, die zweckmäßig in folgender Reihenfolge zu besprechen sind:

1. Umwandlungen durch Impfen unterkühlter Schmelzflüsse,
2. Umwandlungen in krystalliner Form bei Gegenwart von Impfkrystallen,
3. Umwandlungen in krystalliner Form ohne Impfung,
4. Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkrystallen.

Die zu diesen Versuchen dienende Allozimtsäure (Liebermann) war dargestellt teils nach Paal[1]) durch Halbreduktion der Phenylpropiolsäure mit Wasserstoff und Palladiumsol, teils aus einem Anilinsalz, das mir Hr. C. Liebermann gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Schmelzpunkt des ersten Präparates 68°, des zweiten 67—68°. Die Isozimtsäure (Liebermann) verdanke ich zum Teil Hrn. E. Biilmann. Das Präparat schmolz zwischen 56—58°. Ein anderes Präparat, aus der nach Paal bereiteten Allo-Säure, schmolz etwas schärfer. Von der Isozimtsäure (Erlenmeyer sen.) hatte mir Hr. C. Liebermann eine kleine Probe in wohlausgebildeten Krystallen gütigst überlassen. Ein anderer Teil wurde aus der nach Paal bereiteten Allo-Säure hergestellt. Beide Präparate schmolzen bei 42°.

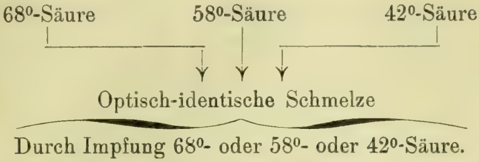
I. Umwandlung der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfen unterkühlter Schmelzflüsse.

Obschon Impfversuche der Schmelzflüsse der drei Säuren, zuerst von Biilmann und später von Liebermann, immer mit gleichem Erfolge ausgeführt worden sind, so haben wir sie doch sehr häufig wiederholt, um die Krystallisationserscheinungen beim Erstarren der unterkühlten Schmelzen kennen zu lernen. Wir arbeiteten, unter Einhaltung der so eingehend beschriebenen und erprobten Maßregeln gegen ungewollte Impfungen, immer in weiten Capillarröhrchen mit sterilem Watteverschluß und schmolzen die darin eingeschlossenen Kryställchen je einer der drei Säuren durch Erwärmen des ganzen Röhrchens in einem Victor Meyerschen Ofen bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt der jeweiligen Krystalle nur um wenige Grade überstieg. War eine Schmelze bis auf Zimmertemperatur unterkühlt, so wurde sie mit einem Krystall einer der drei Säuren geimpft. In allen Fällen wuchs der Impfkrystall weiter. Die allmählich erstarrte Schmelze hatte den Schmelzpunkt des Impfkrystalls. Eine Ausnahme wurde nie

---

[1]) B. **42**, 3932 [1909].

konstatiert. Wir bestätigen also die Beobachtungen Biilmanns und Liebermanns und kommen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der voranstehenden Abhandlung[1]) zu dem Schlusse, daß die optisch-identischen Schmelzflüsse der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfung beliebig zu irgend einer der drei Säuren erstarren. Man kann also durch Schmelzen und nachfolgendes Impfen der unterkühlten Schmelzflüsse die höchstschmelzende Säure in die niedriger schmelzenden Säuren und umgekehrt verwandeln, ein Verfahren, daß bei Schutz vor ungewollten Impfungen nie versagt.



II. Umwandlungen in krystalliner Form bei Gegenwart von Impfkrystallen.

Ein Versuch in dieser Richtung liegt bereits vor. Liebermann hat größere Krystalle der 58°-Säure mit 68°-Säurekrystallen in einer Glasstöpselflasche vermengt und beobachtet, daß die 58°-Krystalle nach 6—7 Tagen porzellanartig geworden waren, während die 68°-Krystalle klar geblieben waren. Der Versuch ist aber nach Liebermann nicht beweisend für die Impfung, da eine andere Probe der gleichen, stets gegen Infektion und gegen Licht geschützten 58°-Säure in derselben Zeit auch porzellanartig geworden war.

Erste Versuchsreihe. Die Anordnung für diese erste Versuchsreihe war folgende. Wir beschickten 18 weite Schmelzröhrchen, je sechs davon mit einer der drei Drillingssäuren in möglichst gut ausgebildeten Krystallen. Sie blieben zunächst 4 Monate lang mit Watteverschluß unberührt im Dunkeln stehen. Nach dieser Zeit war der äußere Habitus sämtlicher Krystalle unverändert. Der Schmelzpunkt war bei jeder Serie gleich geblieben, wie die Prüfung je eines der mit 68°-, 58°- und 42°-Säure beschickten Röhrchens ergab.

1. In ein Röhrchen mit glasglänzenden Krystallen der 42°-Säure wurde ein glänzender Krystall der 68°-Säure gegeben, so daß sich beide berührten. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt der der 68°-Säure benachbarte 42°-Säurekrystall von der Berührungsstelle aus trübe zu werden. Die Trübung schreitet allmählich in der ganzen Reihe der 42°-Säurekrystalle fort und ist bei Zimmertemperatur

[1]) Stobbe und Reuß. Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren (voranstehende Abhandlung).

(ca. 20°) in etwa 5 Minuten vollendet. Der ganze Rohrinhalt schmilzt bei 68°. Am besten kann man diese Erscheinung mit der Lupe beobachten, wenn man das Röhrchen der Länge nach auf schwarzes Glanzpapier legt. Es scheint dann so, als ob vom 68°-Säurekrystall aus ein Schleier langsam über die 42°-Säurekrystalle hinweggezogen würde. Der 68°-Säurekrystall bleibt klar wie zuvor.

Arbeitet man bei 30°, so erfolgt die Umwandlung schneller; in einem Falle waren mehrere 42°-Säurekrystalle in zwei Minuten trübe geworden.

2. Berührt man 42°-Säurekrystalle mit einem 58°-Säurekrystall, so erfolgt in gleicher Weise unter Trübung die Umwandlung zur 58°-Säure. Der ganze Rohrinhalt schmilzt bei 58°.

3. Und bringt man schließlich die 58°-Säure in Berührung mit einem Krystall der 68°-Säure, so erfolgt auch hier die Umwandlung in die 68°-Säure in kurzer Zeit. Der Vorgang läßt sich jedoch äußerlich nicht so gut verfolgen, weil die Krystalle der 58°-Säure nicht so glänzend sind, wie die der 42°-Säure.

Alle diese Versuche wurden je fünf Mal, immer mit demselben Erfolge, ausgeführt. Die unter 1. und 2. angeführten eignen sich in vortrefflicher Weise zu Demonstrationen in großem Kreise; man braucht nur die Röhrchen mit den Krystallen vor und während der Infektion auf einen Wandschirm zu projizieren.

Liegt die zu infizierende Säure nicht in großen Krystallen vor, sondern nur in Pulverform, so vollzieht sich selbstverständlich im Beisein eines höher schmelzenden Impfkrystalls auch die Umlagerung in die höher schmelzende Gattung. Solche Versuche wurden von uns, ganz ebenso wie bei den *m*-Nitrobenzal-desoxybenzoinen, in großer Zahl ausgeführt. Wir haben dabei beobachtet, daß die Infektion in dem Krystallpulver lange nicht so schnell fortschreitet, wie in einem dem Volumen nach gleich großen, kompakten Krystall. Die vielen Zwischenräume zwischen den Körnchen verlangsamen, wie zu erwarten war, die Infektionsgeschwindigkeit. Hat man z. B. Schmelzröhrchen mit dem feinen Krystallpulver einer niedriger schmelzenden Gattung etwa 1 cm hoch angefüllt und legt man darauf einen Krystall der 68°-Säure, so erfolgt natürlich Infektion, aber doch so langsam, daß beim allmählichen Erwärmen die untersten Lagen des Pulvers bei der Temperatur der niedrigeren Schmelzpunkte verflüssigt werden können; erst später machen die oberen, bereits infizierten Lagen die untere Schmelze erstarren, so daß nunmehr alles zum zweiten Male erst bei 68° schmilzt.

Zweite Versuchsreihe. Beobachtung der Impferscheinungen unter dem Polarisationsmikroskop. Diese Versuche

wurden auf unsere Bitte von Hrn. Prof. Schaum geleitet, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten. Da die eben beschriebenen Änderungen der kompakten Krystalle unter dem Mikroskop nicht sonderlich gut zu beobachten waren, mußte in anderer Weise verfahren werden. 42°-Säure wurde auf dem Objektträger geschmolzen, die noch warme Schmelze mit einem Deckgläschen bedeckt und die dünne, dazwischen liegende Schicht wieder in krystalline 42°-Säure übergeführt. Diese feste Säureschicht wurde nun bei Zimmertemperatur am rechten Rande mit 58°-Säure, am linken Rande mit 68°-Säure berührt. Beide Impfsäuren wuchsen langsam fort, jede für sich die erreichbare 42°-Säure allmählich verzehrend. Bei der Begegnung der 58°-Säure und 68°-Säure schienen beide zuerst indifferent gegeneinander zu sein. Erst als um wenige Grade (bis weit unterhalb 58°) erwärmt wurde, wuchs die 68°-Säure in die 58°-Säure hinein und zehrte sie vollständig auf, so daß schließlich nur noch die 68°-Säure übrig blieb.

Die Beobachtungen dieser beiden Versuchsreihen, sowohl die in den Schmelzröhrchen als auch die im Polarisationsmikroskop zeigen unzweideutig, daß die 68°-Säure die stabilste, die 58°-Säure die weniger stabile und die 42°-Säure die labilste der drei Drillingssäuren ist. Die beiden labilen Säuren sind in Gegenwart der stabilen nicht existenzfähig. Die Zustandsänderungen erfolgen also immer nur in einer Richtung, niemals umgekehrt, wahrlich ein treffendes Beispiel für die Monotropie dreier Individuen. Man veranschaulicht diese Tatsachen am besten durch folgendes Bild:

42°-Säure (fest)
↓ ↘
58°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest).

Die Umwandlungswärme beim Übergang von Iso-(42°)-Säure in Allo-(68°)-Säure.

Beim Übergang der labilen festen Isosäuren in die stabile feste Allosäure muß Wärme frei werden. Wir haben dies mit der spärlichen Menge des uns verfügbaren Materials ohne besondere Hilfsmittel sehr deutlich beobachten können. In einem zugeschmolzenen Rohre wurde 1 g 68°-Säure geschmolzen, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, das Rohr geöffnet und die unterkühlte Schmelze mit 42°-Säure geimpft. Die Impfsäure wuchs schnell weiter und brachte den ganzen Rohrinhalt in kurzer Frist zum Erstarren. Plötzlich trat, vielleicht durch ungewollte Impfung, die 68°-Säure auf, die die 42°-Säure mit großer Geschwindigkeit verzehrte. Die bei diesem

Vorgang freigewordene Wärme erhöhte die Temperatur des Rohrinhaltes bis auf 55—60°.

III. Umwandlungen in krystalliner Form ohne Impfung.

Im vorigen Abschnitte ist gezeigt worden, daß die Umwandlung der beiden labilen krystallinen Isozimtsäuren in die krystalline stabile Allo-Säure bei Gegenwart von Impfkrystallen durch Temperatursteigerung beschleunigt wird. Wir versuchten daher, ob ein gleiches auch ohne Impfung in absehbarer Zeit zu erreichen sei.

Bei Zimmertemperatur sind alle drei Säuren in aseptischen Gefäßen sehr lange haltbar. Ich habe bei meinen, in der Dunkelheit aufbewahrten Präparaten in anderthalb Jahren keine Veränderung konstatiert.

Für die Versuche bei erhöhter Temperatur wurden 5 Röhrchen mit 42°-Säure 80 Stunden lang auf 37° (Victor Meyerscher Ofen, Heizflüssigkeit Äther), desgleichen 4 Röhrchen mit 58°-Säure 30 Stunden auf 52° (Heizflüssigkeit Petroläther) erwärmt. Auch hierbei war keine Umwandlung in die stabile Allo-Säure eingetreten; der Inhalt aller Röhrchen zeigte den ursprünglichen Schmelzpunkt. Fast sollten weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden, als wir, angeregt durch einige im nächsten Abschnitte beschriebenen Beobachtungen, niedere Temperaturen auf die krystallinen Drillingssäuren einwirken ließen.

Versuche bei —80°. 1. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 42°-Säure, zuerst 120 Minuten, dann 60, 30 und sogar nur 5 Minuten lang im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt. In allen Fällen Umwandlung in die 68°-Säure. Keine Ausnahme bei neun Einzelversuchen.

2. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 58°-Säure, in gleicher Weise gekühlt.

1 Röhrchen,	10 Minuten	gekühlt,	Schmp.	58°,
1 »	15 »	»	»	58°,
2 »	1 Stunde	»	»	58°,
1 »	2 Stunden	»	»	58°,
2 »	3 »	»	»	68°,
1 »	4 »	»	»	68°.

3. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 68°-Säure in gleicher Weise gekühlt. Keine Veränderung. Ursprünglicher Schmelzpunkt.

Versuche bei —180°. Hierzu wurden möglichst große Krystalle aller drei Säuren in aseptische Röhrchen eingeschmolzen und in flüssige Luft getaucht.

1. 42°-Säure war fast momentan in 68°-Säure verwandelt.

2. 58°-Säure war in 10 Minuten in Allo-Säure verwandelt. Die Allo-Säure schmolz nicht ganz scharf, da wir für diesen Versuch die

Biilmannsche Isosäure (Schmp. 56—58°) verwandt hatten. Auch sonst schmolz die aus diesem Präparate auf irgend welche Weise entstandene Allosäure zwischen 65° und 68°, weil die geringe, der 58°-Säure anhaftende Beimengung auch den Schmelzpunkt der daraus entstandenen, höher schmelzenden Säure erniedrigt.

3. Die 68°-Säure blieb nach achtstündiger Kühlung unverändert.

Rein äußerlich dokumentieren sich die Umwandlungen der niedriger in die höher schmelzenden Säuren dadurch, daß die ursprünglich glänzenden Krystalle nach der Kühlung milchig getrübt erscheinen, geradeso wie bei den im vorigen Abschnitte beschriebenen Impfversuchen der krystallinen Säuren. Die 68°-Säurekrystalle waren nach der Kühlung ebenso glänzend wie zuvor.

Diese Tatsachen sind so überraschend und so ungewöhnlich, daß es schwer fällt, eine Deutung zu finden. Man kann hier vorläufig nur Vermutungen äußern. Es ist erwiesen, daß die 42°-Säure und die 58°-Säure durch starke Abkühlung die 68°-Säure liefern, die erste schneller als die zweite[1]); also Übergang der labilen Säuren in die stabile 68°-Säure, wie bei den Impfungen der Krystalle, niemals umgekehrt. Wir wissen, daß diese irreversiblen Zustandsänderungen mit einer großen positiven Wärmetönung verbunden sind. Wie, wenn nun bei den vorliegenden Versuchen die starke Wärmeentziehung, die dadurch bedingte Volumverminderung der Krystalle und die Vermehrung ihres Innendruckes die äußerlich erkennbaren Änderungen des Krystallgefüges hervorriefen? Wie, wenn die in den Krystallen der labilen Säuren mit großer Spannung zusammengehaltenen Moleküle sich unter dem äußeren Zwange nach einem bevorzugteren Punktsysteme zu Gebilden der stabilen Allo-Säure anordneten?

Eine solche mechanische Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei den sehr nahen krystallographischen Beziehungen der Drillingssäuren (Haushofer, Fock, Söllner, Böggild). Sie wird ferner noch gestützt durch einige beiläufige Beobachtungen anderer Forscher. So schreibt z. B. Liebermann, daß die 42°-Säure bei 3 Minuten langem Reiben in einer Achatschale unverändert bleibt und erst bei weiterem 7 Minuten langem Reiben in eine bei 65—66.5° schmelzende Allo-Säure übergeht. Die Isosäure (Schmp. 57°) sei unter diesen Umständen viel beständiger. Sie zeigte nach einem ½-stünd. Reiben in der Achatschale und nach gelegentlichem Reiben im Laufe von

[1]) Hierbei ist natürlich nicht notwendig, daß die Umwandlung in der Versuchszeit eine vollständige, bis in das Innerste des Krystalls sich erstreckende ist; genügen doch die winzigsten Teilchen von 68°-Säure, um alles bei der Schmelztemperatur dieser Säure zu verflüssigen.

9 Tagen keine Änderung, wurde aber bei weiterem Reiben am 10. Tage in die bei 67° schmelzende Allo-Säure verwandelt[1].

Wenn hierbei keine ungewollten Infektionen vorliegen, so würden alle diese Befunde mit den Resultaten meiner Kühlversuche aufs beste übereinstimmen. Immer, sei es durch Reibung, sei es durch Kühlung[2], wird die labilste 42°-Säure, schneller als die weniger labile 58°-Säure, in die stabile Allo-Säure verwandelt. Die beiden labilen Säuren erscheinen hiernach nur als metastabile Formen einer einzigen, allen drei Individuen gemeinsamen, chemischen Verbindung, der trimorphen *cis*-Zimtsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \vdots \\ HOOC-C-H \end{array}.$$

Ist diese mechanische Vorstellung und der »Trimorphismus« nun aber die einzige und erschöpfende Deutung dieser Vorgänge? Ist nicht etwa die große Wärmetönung bei dem Übergange der metastabilen Formen in die stabile Form letzten Endes doch auf intramolekulare Vorgänge, also »Isomerisationen« zurückzuführen? Isomerisationen sind chemische Reaktionen, deren Geschwindigkeiten, wie allbekannt, mit Steigerung der Temperatur wachsen. Wie hier in diesem Falle? Wir sahen, daß die labilen Säuren an keimfreien Orten bei Zimmertemperatur jahrelang, bei Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt nahe sind, tagelang und wahrscheinlich noch länger unveränderlich sind, daß sie dagegen bei einer um ca. 100° resp. 200° tieferen Temperatur in Minuten umgewandelt werden. Wir haben hier also Vorgänge vor uns, die durch Temperaturerniedrigung eine ganz enorme Beschleunigung erfahren, und die sich also von den übrigen chemischen Reaktionen, bei denen ein Temperaturabfall von 200° und mehr eine vielmillionenfache Verzögerung hervorrufen würde,

---

[1]) Ferner sind wohl auch hierher zu rechnen die von Liebermann und Erlenmeyer jun. beobachteten Umwandlungen von 42°- und 58°-Säure in 68°-Säure beim Berühren mit Platinspateln und schließlich auch die »ohne erkennbare Ursache« verlaufenden gleichen Umwandlungen bei Gelegenheit mikroskopischer Untersuchungen, bei denen ja sehr wohl die scharfen Kanten der Deckgläschen die Krystalle geritzt haben können.

[2]) Auf eine plötzliche Kühlung infolge von Verdunstungskälte sind vielleicht die Beobachtungen Biilmanns zurückzuführen, nach denen 42°-Säurekrystalle beim Befeuchten mit Petroläther in 58°-Säure übergehen; vielleicht auch die Beobachtungen von Liebermann und Trucksäß, nach denen Krystalle der 42°-Säure beim Abfiltrieren von der Mutterlauge blind wurden unter Übergang in die 68°-Säure. Beides natürlich unter der Voraussetzung, daß keine ungewollten Impfungen stattgefunden haben. (Infektionen übersättigter Lösungen oder krystalliner Säuren).

ganz wesentlich unterscheiden; sie sind daher auch nicht ohne weiteres als solche anzusprechen [1]).

Wägt man nun die Argumente für und wider Trimorphie und Isomerie gegeneinander ab, so wird man auf Grund unserer in diesem Abschnitt geschilderten Befunde der ersteren Auffassung den Vorzug geben müssen. Man wird ihr so lange beizupflichten haben, als nicht später einmal auf anderen Wegen [2]) die molekulare Verschiedenheit der Drillingssäuren unzweideutig und einwandsfrei nachgewiesen ist. Tritt aber ein solcher Fall ein, so wird man nicht umhin können, diesen durch Temperaturerniedrigung beschleunigten »chemischen Reaktionen« ein ganz besonderes Studium zu widmen und sie in Parallele zu bringen versuchen mit anderen ähnlichen Vorgängen. Die bis jetzt bekannten sind meines Wissens recht spärlich. Ich erwähne deren zwei, von denen ich den ersten bei einem ganz oberflächlichen Literaturstudium fand, und von denen der zweite mir bei einer gelegentlichen Unterredung von Hrn. Prof. Dr. Böttger mitgeteilt wurde.

Nach Pickering und Perkin [3]) gibt es vier Formen der Chlor-essigsäure (α-Säure, Schmp. 61.18°; β-Säure, Schmp. 56.01°; γ-Säure, Schmp. 50.05°; δ-Säure, Schmp. 43.75°). Das Auftreten dieser vier Gattungen ist abhängig von der Temperatur, und zwar begünstigt niedere Temperatur die Bildung der höher schmelzenden stabileren Formen. Hat man z. B. die γ-Säure durch vorsichtiges Abkühlen der Schmelze gewonnen, so braucht man das sie bergende Gefäß nur in kaltes Wasser zu tauchen oder die Innenseite mit dem Thermometer zu reiben, um die stabilere β-Gattung entstehen zu sehen. Rein äußerlich dokumentiert sich der Vorgang durch ein Opakwerden der vorher glänzenden Krystalle. Ich habe diese Vorgänge so speziell angeführt, um zu zeigen, daß hier ganz dieselben Erscheinungen durch dieselben Ursachen (Kühlung, mechanische Reize) zu Tage treten, wie bei den metastabilen Isozimtsäuren.

Der zweite Fall bezieht sich auf die Umwandlung des weißen in das graue Zinn. Dieser Vorgang wird sowohl durch Infektion, durch Erschütterungen, als auch durch Temperaturerniedrigung wesentlich beschleunigt. Nach E. Cohen [4]) liegt das Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen, je nach der Herkunft und Reinheit des Zinns, bei 0° oder —40° oder —45°.

---

[1]) Auch die Hypothese, daß aus den beiden Isosäuren zunächst ein nur bei tiefen Temperaturen existierendes Zwischenprodukt, etwa eine vierte Säure X, gebildet würde, die ihrerseits beim Erwärmen spontan 68°-Säure liefere, bringt vorderhand keinen Vorteil für das Verständnis dieser Vorgänge.

[2]) Vergl. den folgenden Abschnitt.

[3]) Soc. **67**, 671 [1895]. [4]) Ph. Ch. **35**, 597.

Ich werde selbstverständlich eine möglichst große Zahl hierher gehöriger Stoffe auf ihr Verhalten gegen tiefe Temperaturen untersuchen, z. B. die beiden β-Aminocrotonsäureester, die nach Behrend, Meyer und Buchholz [1]) ganz ähnliche Umwandlungserscheinungen zeigen, wie die hier besprochenen Verbindungen. Ich bitte daher, mir dieses neue Arbeitsfeld für einige Zeit gütigst überlassen zu wollen.

IV. Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkrystallen.

C. Liebermann und E. Biilmann haben beobachtet, daß der Schmelzfluß der 42°-Säure beim Abkühlen wieder zur 42°-Säure erstarrt, daß ferner die Schmelze der 58°-Säure (bei Ausschluß jeden Impfkrystalls) auch die 42°-Säure liefert und zwar ganz gleich, ob sie vorher auf 62°, 80° oder 105° sekunden- oder minutenlang erhitzt wird, ob sie bis auf Zimmertemperatur oder mit Eiswasser gekühlt wird, oder ob sie aus einigen Milligrammen oder aus mehreren Zentigrammen der krystallinen 58°-Säure gewonnen worden war.

Während man nun also bei den beiden Isosäuren immer zu der gleichen 42°-Säure kommt, zeigen diese beiden Forscher, ebenfalls übereinstimmend, daß die Schmelze der 68°-Säure entweder auch zur 42°-Säure, manchmal aber auch zur 68°-Säure erstarrt, daß hier also der Erstarrungsvorgang in zwei Richtungen verlaufen kann. Obwohl nun eine schier unzählbare Menge von Versuchen ausgeführt worden ist, um die Bedingungen zur sicheren Erlangung des einen oder des anderen Erstarrungsproduktes auszukundschaften, so scheint mir, wenn ich den augenblicklichen Stand der Angelegenheit richtig überschaue, die endgültige Lösung dieses Problems noch nicht geglückt zu sein. Man kann nach den vorliegenden Berichten nur soviel sagen, daß die Erhitzungsdauer und die Erhitzungstemperatur der Schmelze wahrscheinlich nicht ausschlaggebend sind, daß aber die Menge der geschmolzenen 68°-Säure von Einfluß auf das Erstarren zur 42°-Säure oder zur 68°-Säure zu sein scheint. Als Belege hierfür sei aus den zitierten Arbeiten Folgendes angeführt: Hat man eine Schmelze aus nur einigen Milligrammen der 68°-Säure 30, 60 bis 300 Sekunden lang auf 72° oder 80° erhitzt, so erstarrt die Schmelze beim Abkühlen auf Zimmertemperatur oder auf —14° fast immer zur 42°-Säure, nur ausnahmsweise zur 68°-Säure. Hat man dagegen größere Substanzmengen — 50, 100, 300 bis 1000 mg — in Zeiten von 10 Minuten bis zu mehreren Stunden auf 80—105° erhitzt, so erstarrt die Schmelze weit häufiger zur 68°-Säure als zur 42°-Säure.

[1]) A. 314, 200.

Faßt man nun alle diese Ergebnisse zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, daß aus den Schmelzen aller Drillingssäuren bei Temperaturen von 0° bis — 14° zur Hauptsache die labilste Gattung (42°-Säure) auskrystallisiert, und daß nur ausnahmsweise, bei Anwendung größerer Mengen der 68°-Säure, auch die stabilste Gattung gewonnen wird. Daß die labilste Gattung in der Regel zuerst auskrystallisiert, steht in bester Übereinstimmung mit sehr vielen anderen analogen Fällen, bei denen aus Dämpfen, Schmelzen, Lösungen oder aus den Derivaten irgend eines krystallinen Stoffes unter geeigneten Bedingungen zuerst dessen labile Form abgeschieden wird, die sich dann mehr oder weniger schnell in die stabile Form umwandelt. Das Krystallisieren der Allo- und Isozimtsäureschmelzen zur 42°-Säure ist also ein weiteres Beispiel für diese eigentlich selbstverständliche, zuerst aber wohl von Ostwald in präziser Form ausgesprochene Gesetzmäßigkeit.

Daß aber andererseits auch direkt die stabilste Gattung auftritt, und daß dies nur dann geschieht, wenn die Schmelze aus der 68°-Säure gewonnen wird, ist angesichts der von uns nachgewiesenen optischen Identität der drei Schmelzen auffallend und deshalb von größter Wichtigkeit.

Wir hielten daher für angezeigt, uns eingehender mit den Schmelzflüssen der Drillingssäuren zu beschäftigen, und zwar unter vollkommenem Ausschluß von Impfkeimen und unter möglichster Modifizierung ihrer Erstarrungsbedingungen. Es sollte vornehmlich ermittelt werden, welchen Einfluß die Temperatur während der Unterkühlung der Schmelzen und bei dem Erstarrungsvorgange selbst auf die Natur des Erstarrungsproduktes hat. Der besseren Übersicht wegen werden zunächst die Vorgänge bei den beiden labilen Isosäuren geschildert.

Die Erstarrungsprodukte der Schmelzflüsse der beiden Isozimtsäuren (42°-Säure und 58°-Säure).

Bei der Beschränkheit des uns verfügbaren Untersuchungsmateriales nahmen wir für jeden Versuch nur einige Milligramme einer jeden Säure. Sie wurden in Schmelzröhrchen eingeschmolzen, die einen Durchmesser von 2—3 mm hatten, und die, wie früher, in verschiedenen Thermostaten auf die Schmelztemperatur und darüber erhitzt werden konnten. Auf diese Weise wird das Rückbleiben jedweder krystalliner Impfkrystalle vermieden.

Unterkühlung der Schmelzen bis auf Zimmertemperatur oder 0°. Das Erstarren der Schmelzen erfolgt bei der Kühlung bis auf 0° manchmal plötzlich, manchmal erst nach Minuten oder gar, trotz heftigster Erschütterungen, erst nach Stunden oder Tagen.

Die Schmelzen zeigten also in den Röhrchen[1]) Unterkühlungserscheinungen, die schon früher beobachtet worden sind, und die natürlich den Fortgang der Untersuchung sehr behinderten. Ich habe aber absichtlich die Krystallisationsvorgänge nicht durch Öffnung der Röhrchen und durch Reibung mit Platindrähten beschleunigen wollen, um jede ungewollte Impfung auszuschließen.

Das Erstarrungsprodukt war in jedem Falle die 42°-Säure. Wir können also die Beobachtungen Liebermanns und Biilmanns in allen Stücken bestätigen.

Unterkühlung der Schmelzen im Eis-Kochsalz-Gemisch. Die Schmelzen der beiden Isosäuren erstarren im Eis-Kochsalz-Gemisch durchschnittlich schneller als bei 0° und darüber. Das Erstarrungsprodukt war meist die 42°-Säure, zuweilen aber auch die 58°-Säure, die bisher meines Wissens von anderen Forschern unter diesen Umständen nicht erhalten worden ist. Setzt die Erstarrung der unterkühlten Schmelze ein, so kann man schon aus der Krystallisationsgeschwindigkeit erkennen, welche der beiden Säuren erscheinen wird. Die Krystalle der 58°-Säure wachsen schnell durch die ganze Schmelze; sie sind undurchsichtig. Die 42°-Säure mit ihren durchsichtigen Blättchen krystallisiert langsamer.

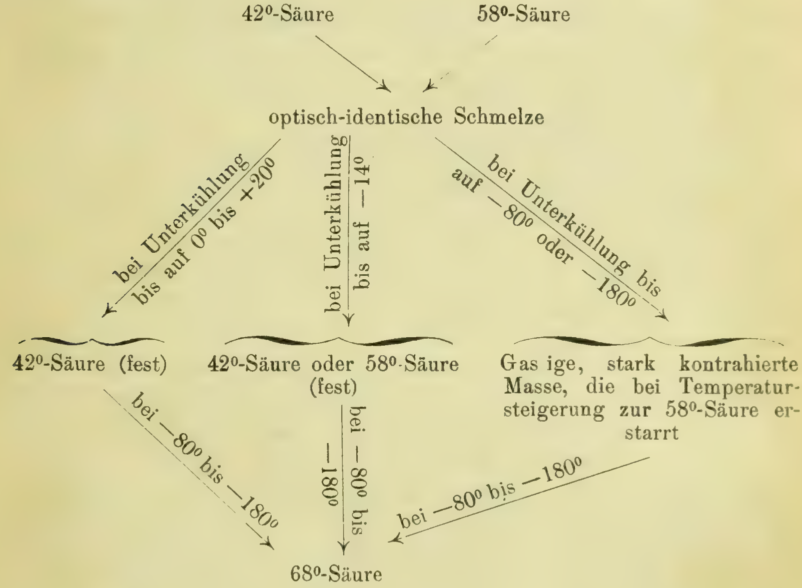
Unterkühlung der Schmelzen im Äther-Kohlensäure-Gemisch und in flüssiger Luft. Beim Eintauchen der Schmelzen in diese Kühlflüssigkeiten zeigte sich in keinem Falle, auch nicht bei stundenlangem Verweilen, irgendwelche Neigung zur Krystallisation. Aus der bei Zimmertemperatur noch beweglichen Schmelze wird eine glasige, amorphe Masse gebildet, an deren Oberfläche infolge der starken Volumverminderung eine trichterförmige Vertiefung erscheint. Hebt man die Schmelze aus der Kühlflüssigkeit heraus, so verschwindet die Einbuchtung allmählich mit steigender Temperatur, und dann setzt, nach Herstellung der nicht mehr vertieften Oberfläche, meist ganz plötzlich ein sehr schnelles Erstarren ein. Das Erstarrungsprodukt war immer die 58°-Säure. 42°-Säure und 68°-Säure wurden niemals beobachtet. Diese Tatsachen sind so zu deuten, daß die stark komprimierte, glasige Schmelze des kleinen Volumens und der großen inneren Reibung wegen keine Krystallisation gestattet; sie gerät erst bei mäßiger Erhöhung der Temperatur in einen Zustand, der nach dem Vorangegangenen günstig für das Auftreten der 58°-Säure ist.

Könnte man die plötzliche Erstarrung so lange verzögern, bis die Schmelze die Temperatur von 0° angenommen hätte, so würde voraussichtlich die 42°-Säure als Erstarrungsprodukt auftreten, weil ja dann

[1]) Ganz anders wie in dem Zylinder des Refraktometers (vorige Abhandlung) oder in weiteren Reagensröhrchen (Biilmann).

das Volumen der Schmelze nach den obigen Versuchen der Krystallisation dieser Gattung günstig wäre. Und würde schließlich umgekehrt die Schmelze schon bei —80° oder bei —180° fest werden, so müßte die etwa primär ausgeschiedene Säure spontan in die 68°-Säure übergehen, da nur diese allein bei dieser tiefen Temperatur existenzfähig ist. Diese letztere Voraussetzung hat sich durch einen kleinen Kunstgriff bestätigen lassen. Von den in einem zugeschmolzenen Röhrchen übereinander geschichteten 42°-Säurekrystallen wurden nur die zu unterst liegenden geschmolzen und dann das Ganze im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt. Die Schmelze erstarrte diesmal schon im Kühlgefäß, schmolz aber bei 68°. Es hatten also die übrig gebliebenen, nicht geschmolzenen Krystalle zwar die Schmelze angeimpft, aber nicht etwa zur 42°-Säure, sondern, wie nach dem vorigen Abschnitt zu erwarten war, zur 68°-Säure, weil sie ja selbst durch die tiefe Temperatur bereits in 68°-Säure umgewandelt worden waren.

Alle diese Vorgänge lassen sich sehr gut durch folgendes Schema veranschaulichen.



Man hat es also unter Einhaltung verschiedener Erstarrungsbedingungen in der Hand, die beiden labilen Isosäuren durch Schmelzen und Wiedererstarren **ohne jede Impfung** in einander zu verwandeln, wobei es vollkommen gleichgültig ist, von welcher der krystallinen Säuren man ausgeht. Daß man die beiden festen, labilen Säuren dann durch

bloße Abkühlung in die stabile 68°-Säure überführen kann, folgt aus dem vorigen Abschnitte. Ich habe diese Übergänge hier nochmals in die Tabelle aufgenommen, um im Zusammenhange zu zeigen, wie alle metastabilen Zustände schließlich immer dem stabilen Zustande zustreben.

Die Erstarrungsprodukte des Schmelzflusses der Allo-Säure (68°-Säure).

Diese sehr zahlreichen Versuche wurden genau so ausgeführt wie mit den beiden Isosäuren. Wir haben hier die Schmelzen vor der Kühlung verschiedene Zeiten lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Unterkühlung der Schmelze bis auf Zimmertemperatur oder 0°. Die Erstarrungsprodukte waren, wie bei Liebermann und bei Biilmann, teils 42°-Säure, teils 68°-Säure. So fanden wir z. B. nach vorherigem, 4—5 Minuten langem oder weit längerem Erhitzen meist 42°-Säure, seltener 68°-Säure; ja selbst bei den längsten Erhitzungszeiten (2½ Stunden auf 75° und 2¼ Stunden auf 85°) neben dem häufigeren Auftreten von 42°-Säure immer wieder die 68°-Säure. Diese Befunde sind abermals eine Stütze dafür, daß nicht erst ein längeres Erhitzen der Schmelze eine Umlagerung der 68°-Säure in die 42°-Säure zur Folge hat.

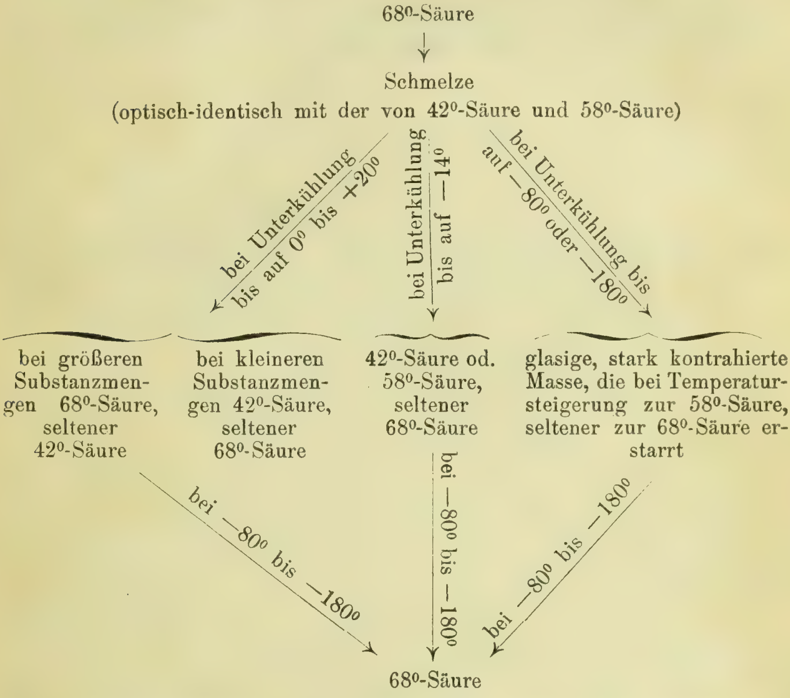
Unterkühlung der Schmelze im Eis-Kochsalz-Gemisch, in Äther-Kohlensäure-Mischung und in flüssiger Luft. Die äußeren Erscheinungen waren bei diesen sehr zahlreichen Kühlversuchen dieselben wie bei Verwendung der beiden Iso-Säuren. Die einzige Abweichung war, daß bei allen Temperaturen außer der 42°-Säure oder der 58°-Säure ausnahmsweise die 68°-Säure auftrat. Ich verzichte der Raumersparnis wegen auf die Wiedergabe der einzelnen Versuchsresultate und veranschauliche die ganze Kette aller Umwandlungsmöglichkeiten (auch unter Berücksichtigung der Resultate Liebermanns und Biilmanns) durch das auf S. 2753 abgedruckte Schema.

Überblickt man nun diese und die vorige Tabelle, so erkennt man, daß die beiden labilen (42°- und 58°-) Säuren sich sehr nahestehen, daß dagegen die 68°-Säure doch eine Sonderstellung einnimmt.

Man gewinnt ohne weiteres den Eindruck, daß die Verschiedenheit der krystallinen 68°-Säure und der »42°- und 58°-Zwillingssäuren« doch zuweilen in den Schmelzflüssen erhalten bleibt[1]), und daß also die Vorgeschichte der Schmelzen der drei Säuren doch von Einfluß auf die Natur der Erstarrungsprodukte sein kann. Das besagt aber nichts anderes, als daß die Schmelzflüsse selbst nicht

[1]) Vergl. hierzu die Bemerkungen von Hantzsch, B. **44**, 2008 [1911].

»unter allen Umständen und zu allen Zeiten«[1]) gleich zu sein brauchen und daß ihre bisher ermittelte Identität, insbesondere ihre »optische Identität« in Wirklichkeit nicht immer vorhanden ist. Man kommt hiernach zu der Vermutung, daß die optischen Konstanten der drei Säuren so sehr angenähert oder die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei der Schmelzung zuweilen so groß sind, daß man mit Hilfe der bisher angewandten Methode der Bestimmung der Lichtrefraktion unter den von uns eingehaltenen Bedingungen[2]) keine Differenzen zu konstatieren vermag.



Während ich also auf Grund ihrer Umwandlungen in krystalliner Form (voriger Abschnitt) zu dem Ergebnis kommen mußte, daß die Drillingssäuren drei Gattungen einer trimorphen *cis*-Zimtsäure seien, komme ich aus den eben geschilderten Befunden zu der Folgerung, daß hier zwei chemisch verschiedene, isomere Säuren vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (68°) und

[1]) Siehe meine voranstehende Mitteilung über »Isomerie und Polymormorphismus«, ferner auch A. **374**, 257 [1910].

[2]) Siehe die voranstehende Abhandlung.

die dimorphe Isozimtsäure (58° und 42°). Mit diesem Zwitterschlusse scheint mir der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäure-Frage, auch unter Berücksichtigung aller übrigen, von anderen Seiten gewonnenen Ergebnisse, am besten charakterisiert zu sein. Die endgültige Entscheidung zwischen den sich widersprechenden Folgerungen muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Geheimrat Liebermann und Hrn. Professor Biilmann für die gütige Überlassung kleiner Proben der Isosäuren, und Hrn. Fritz Reuß für die eifrige experimentelle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

---

359. Ludwig Knorr und Paul Roth: Über den Methyläther des Kodeins und sein Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung. XII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Während die Alkylierung des Phenolhydroxyls im Morphin und seinen Isomeren bekanntlich leicht nach verschiedenen Methoden bewerkstelligt werden kann, ist ein Ersatz des Wasserstoffatoms im Alkoholhydroxyl des Morphins oder Kodeins durch Alkylreste bis jetzt nicht geglückt.

Es lag nahe, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung solcher Äther des Kodeins die Halogenokodide zu verwenden.

Diese tauschen bekanntlich beim Kochen mit verdünnten Säuren überraschend leicht das Halogen gegen Hydroxyl aus unter Bildung von Isokodein[1]), Pseudokodein[2]) und Allopseudokodein[3]).

Gegen alkalische Reagenzien sind die Halogenokodide viel beständiger.

---

[1]) Lees, P. Ch. S. 23, 200; Soc. 91, 1408 [1907]; C. 1907, II, 1249.

[2]) Merck, B. 24 Ref., 643 [1891]; Göhlich, Ar. 231, 262 [1893]; Knorr und Hörlein, B. 39, 4409 [1906].

[3]) Knorr, Hörlein, Grimme, B. 40, 3844 [1907]; Lees, Soc. 91, 1408 [1907].

Nach Vongerichten[1]) bleibt das »Chlorokodid selbst bei tagelangem Kochen mit der berechneten Menge Natriummethylat in Methylalkohol unberührt[2]).«

Erst beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 100° konnten Vongerichten und Müller[3]) das Halogen aus dem Chlorokodid herausnehmen.

Als Produkt der Reaktion erhielten sie eine »harzige, amorphe Base«, die sie auf Grund der Chlorbestimmung eines ebenfalls amorphen salzsauren Salzes als Apokodein ansprachen.

Ein Apokodein will auch W. Göhlich[4]) 10 Jahre früher beim Erhitzen von Chlorokodid mit alkoholischem Kali auf 120—130° erhalten haben. Er beschreibt die Verbindung als »braunen, harzartigen Körper.«

Wir haben diese alten Versuche von Göhlich und Vongerichten wieder aufgenommen in der Absicht, den Kodeinmethyläther zu gewinnen, um von ihm aus durch Oxydation zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Thebain zu gelangen.

Es gelang uns mit Hilfe des nachfolgenden Verfahrens die gesuchte Verbindung aus dem α-Chlorokodid durch Umsetzung mit Natriummethylat als prächtig krystallisierende Substanz zu gewinnen[5]).

100 Gewichtsteile α-Chlorokodid werden mit der Auflösung von 15 Gewichtsteilen Natrium in 500 Gewichtsteilen absolutem Methylalkohol im Autoklaven 2 Tage lang unter Rühren auf 100—110° erhitzt. Die Umsetzung gibt sich durch die Abscheidung der berechneten Menge Kochsalz zu erkennen. Der gebildete Methyläther wird aus der Reaktionsmasse zunächst durch Ein-

---

[1]) Vongerichten, A. **297**, 204 [1897].

[2]) Nach Versuchen, die Hr. W. Hartmann auf meine Veranlassung angestellt hat, setzt sich das α-Chlorokodid beim Kochen mit Natriumäthylatlösung langsam um.

Proben von 0.3177 g ($^1/_{100}$ Mol.) α-Chlorokodid wurden mit je 25 ccm einer $^n/_{10}$ Lösung von Natrium in absolutem Alkohol bei Rückfluß gekocht. Die nach gewissen Zeiten gebildete Menge von Kochsalz wurde durch Titration nach Volhard bestimmt.

Die Kochsalzmengen betrugen:

Nach 5 Minuten	1 %	der theoretischen Menge,
Stunde	16 »	» » »
» 2 Stunden	20 »	» » »
» 6 »	41 »	» » »
» 16 »	55 »	» » »
» 3 Tagen	61 »	» » ».

[3]) Vongerichten und Müller, B. **36**, 1592 [1903].

[4]) Göhlich, Ar. **231**, 254 [1893].

[5]) Patentanmeldung K. 37228, IV, 12p.

gießen in Wasser und Ausäthern isoliert und kann aus dem Äther-Rückstand leicht durch Zugabe von äthylalkoholischer Salzsäure in Form seines gut krystallisierenden Hydrochlorats abgeschieden werden.

Dieses krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol enthaltenden Nadeln, die löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol sind.

Das Salz zersetzt sich unter vorherigem Sintern bei ca. 285°. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{20} = -66^0$ (in Wasser).

0.2800 g der vakuumtrocknen Sbst.: 0.6584 g CO_2, 0.1877 g H_2O. — 0.3550 g der vakuumtrocknen Sbst.: 12.1 ccm N (10°, 741 mm). — 0.3196 g der vakuumtrocknen Sbst.: 0.1209 g AgCl. — 0.3111 g der vakuumtrocknen Sbst.: 0.0193 g Alkohol.

$C_{19}H_{23}NO_3$, HCl + $^1/_2$ $C_2H_5.OH$.

Ber. $C_2H_5.OH$ 6.18, C 64.43, H 7.25, N 3.76, Cl 9.53.
Gef. » 6.21, » 64.13, » 7.50, » 4.01, » 9.35.

0.3355 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.1378 g AgCl.

$C_{19}H_{23}NO_3$, HCl. Ber. Cl 10.16. Gef. Cl 10.17.

Das *jodwasserstoffsaure Salz* des Kodeinmethyläthers wurde durch Zugabe von konzentrierter Jodkaliumlösung zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser in konzentrisch gruppierten Nadeln, die unter Zersetzung bei ca. 238—240° schmelzen.

0.2963 g Sbst.: 0.1590 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3$.HJ. Ber. J 28.80. Gef J 28.99.

Andere gut krystallisierende Salze des Kodeinmethyläthers sind das Sulfat (Schmp. 241°) und das Nitrat (Zersetzungspunkt 219°).

Der aus den Salzen abgeschiedene Kodein-methyläther ist eine wohlcharakterisierte, gut krystallisierende Substanz vom Schmp. 137° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15} = -80^0$ (in Alkohol) (c = 1.965).

0.2661 g Sbst.: 0.7089 g CO_2, 0.1792 g H_2O.

$C_{19}H_{23}NO_3$. Ber. C 72.84, H 7.67.
Gef. » 72.66, » 7.53.

Das Jodmethylat des Kodeinmethyläthers krystallisiert aus Alkohol in derben Prismen, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen.

0.3065 g Sbst.: 0.1569 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3$, JCH_3. Ber J 27.66. Gef. J 27.91.

Das Jodmethylat liefert, mit Natronlauge $^1/_4$ Stunde gekocht, in quantitativer Ausbeute eine *Methinbase*, die keine Neigung zur Krystallisation zeigt und deshalb durch Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes und des Jodmethylats charakterisiert wurde.

Das

jodwasserstoffsaure Salz des Methylmorphimethin-methyläthers

scheidet sich aus der essigsauren Lösung der Methinbase auf Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung in Nadeln ab. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in Tafeln, die von 200° ab sintern und bei ca. 204—208° schmelzen.

$$[\alpha]_D^{15} = -85.5^0 \ (c = 1.4035); \ -87.3^0 \ (c = 1.4950).$$

0.2651 g Sbst.: 0.1365 g AgJ.

$C_{20}H_{25}NO_3, HJ$. Ber. J 27.91. Gef. J 27.83.

Die Methinbase, mit weingeistigem Kali 2 Stunden bei Rückfluß gekocht, erleidet ebenso wie die aus Pseudokodein und Allopseudokodein erhaltenen Methylmorphimethine[1]) keine Umlagerung.

Das *Jodmethylat der Methinbase* krystallisiert aus Alkohol in federförmigen Krystallen. Schmp. 275°.

0.3766 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1885 g AgJ.

$C_{20}H_{25}NO_3, JCH_3$. Ber. J 27.08. Gef. J 27.04.

Morphenol-Spaltung der Methinbase.

9 g des Jodmethylats wurden mit Silberoxyd entjodet und die Lösung der quartären Base im Fraktionierkolben eingedampft. Der Kolbenrückstand wurde im Wasserstoffstrom bis auf 150° erhitzt. Es trat völlige Zersetzung ein. Als Zersetzungsprodukte wurden Methylmorphenol, Äthylen, Trimethylamin und Methylalkohol nachgewiesen.

Das *Äthylen* wurde als Äthylenbromid (Sdp. 131°) identifiziert.

Das *Methylmorphenol* wurde in bekannter Weise aus dem angesäuerten Kolbenrückstand durch Ausäthern isoliert und zunächst aus alkoholischer Lösung als *Pikrat* gefällt. Dieses fiel in dunkelroten Nadeln aus, die mit einem Vergleichspräparat vollkommene Übereinstimmung zeigten. Schmp. 120—121°.

0.1780 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{15}H_{10}O_2, C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 9.31. Gef. N 9.47.

Das Methylmorphenol, aus dem Pikrat abgeschieden, krystallisierte aus Alkohol in Nadeln mit dem Schmp. 65—68°.

0.1831 g Sbst.: 0.5442 g CO_2, 0.0769 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 81.08, H 4.51.
Gef. » 81.06, » 4.49.

Der *Methylalkohol* wurde in dem bei der Zersetzung der quartären Base erhaltenen Destillate durch Überführung in *p-Nitrobenzoesäure-methylester* nachgewiesen.

---

[1]) Knorr und Hörlein, B. **39**, 4412 [1906]; Knorr und Butler, A. **368**, 320 [1909]; Knorr, Hörlein und Grimme, B. **40**, 3850 [1907].

Von dem mit Schwefelsäure neutralisierten Destillat wurde die Hälfte abdestilliert, mit der Lösung von 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 60 ccm Äther überschichtet, und unter Zusatz von 60 ccm *n*-Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden war. Der Äther hinterließ 1.8 g *p*-Nitrobenzoesäuremethylester, der aus verdünntem Alkohol in schimmernden Blättchen krystallisierte. Der Ester und seine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigten den Schmp. 96°.

0.2514 g Sbst.: 0.4923 g CO_2, 0.0912 g H_2O.

$C_8H_7O_4N$. Ber. C 53 04, H 3.87.

Gef. » 53.41, » 4.06.

Das *Trimethylamin* wurde als *Aurat* (Zersetzungspunkt 251—253°) und als *Pikrat* (Schmp. 216°) isoliert.

Analyse des Pikrats:

0.2772 g Sbst.: 45.4 ccm N (8°, 736 mm).

$N(CH_3)_3, C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.27.

Über das Verhalten des Kodeinmethyläthers bei der Oxydation hoffen wir bald berichten zu können.

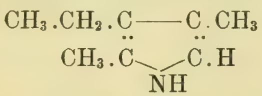
---

360. Ludwig Knorr und Kurt Hess: Synthese des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols, ein Beitrag zur Lösung der Konstitutionsfrage des Hämopyrrols.

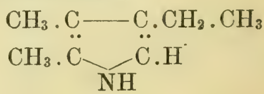
[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In seiner letzten Arbeit[1]) »Über die Konstitution der gefärbten Komponente des Blutfarbstoffs« gelangt Piloty für das Hämopyrrol und Phonopyrrol zu folgenden Konstitutionsformeln:

I. 

Hämopyrrol
α,β'-Dimethyl-β-äthylpyrrol
(2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrol)

II. 

Phonopyrrol
α,β-Dimethyl-β'-äthylpyrrol
(2.3-Dimethyl-4-äthylpyrrol)

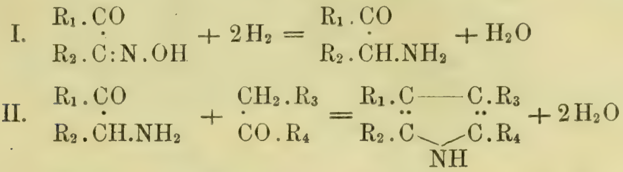
Eine Bestätigung dieser Beweisführung Pilotys durch die Synthese dieser trisubstituierten Pyrrole steht noch aus, weil der Synthese dieser 2.3.4-(α,β,β')-substituierten Pyrrole recht erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

---

[1]) A. **377**, 314 [1910].

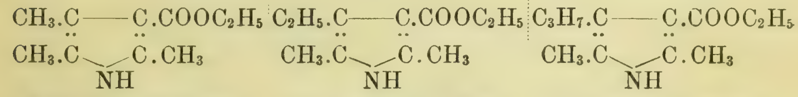
Dreifach alkylierte Pyrrole sind auf synthetischem Wege bis jetzt überhaupt noch nicht erhalten worden.

Durch die von Knorr[1]) aufgefundene, nach dem Schema



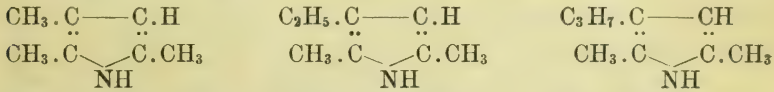
verlaufende Synthese sind nur die 2.3.5-(α,α,β')-trialkylierten Pyrrole leicht zugänglich.

Aus Nitrosomethyläthylketon und seinen höheren Homologen konnten wir z. B. durch Kombination mit Acetessigester leicht die folgenden drei Carbonsäureester



2.3.5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester — 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrrol-4-carbonsäureäthylester — 2.5-Dimethyl-3-propylpyrrol-4-carbonsäureäthylester

und durch Destillation der durch Verseifung erhaltenen drei Carbonsäuren die noch nicht beschriebenen Pyrrol-Homologen



2.3.5-Trimethyl-pyrrol — 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrrol — 2.5-Dimethyl-3-propylpyrrol

gewinnen.

Eine sehr wertvolle Erweiterung der Knorrschen Pyrrol-Synthese ist von O. Piloty[2]) aufgefunden worden. Er gibt an, daß auch die Homologen des Acetessigesters mit Aminoketonen zu Pyrrolderivaten vereinigt werden können, wenn die Kondensation in alkalischer Lösung statt in Eisessig vorgenommen wird. Es verläuft die Reaktion dann unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe.

Nach einer Privatmitteilung des Hrn. Prof. Piloty ist ihm aber auch bei Anwendung dieses Kunstgriffes die Synthese des gesuchten 2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrols bis jetzt nicht möglich gewesen.

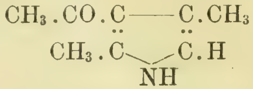
Die Lösung dieses Problems ist uns auf einem indirekten Wege geglückt.

---

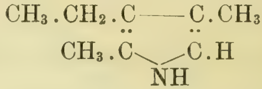
[1]) A. **236**, 317 [1886]; B. **35**, 3002 [1902]. [2]) B. **43**, 493 [1910].

Die Kombination von Nitroso-aceton und Acetylaceton nach der Knorrschen Methode führt zu dem 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol[1]). Die gleiche Verbindung kann besser durch Kombination von Nitroso-acetessigester mit Acetylaceton[2]) zum 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester, Verseifung des Esters und Destillation der Carbonsäure gewonnen werden.

Dieses Pyrrolderivat besitzt dasselbe Kohlenstoffskelett wie das Hämopyrrol nach Pilotys Formel:

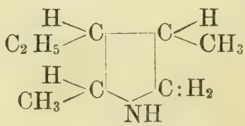


2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol



Hämopyrrol nach Piloty.

Wir hofften, die aus den Formeln ersichtliche nahe Beziehung beider Verbindungen durch ihre Reduktion zum 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin



erweisen zu können.

Hr. Prof. Piloty, dem wir von dieser Absicht Kenntnis gaben, hatte die große Freundlichkeit, uns eine Probe seines kostbaren Hämopyrrols zu überlassen, um uns die Durchführung unserer Absicht zu erleichtern. Wir sprechen ihm für dieses Entgegenkommen unsern besten Dank aus.

Zahlreiche von uns angestellte Vorversuche, das Dimethyl-acetyl-pyrrol und andere leicht zugängliche Pyrrolderivate einerseits mit Hilfe von Jodwasserstoff und Phosphor[3]), andererseits mit Nickelpulver nach Sabatier zu reduzieren, führten zwar zur Gewinnung entsprechender Pyrrolidine, ließen uns aber bald erkennen, daß zur Durchführung des geplanten Vergleiches größere Mengen von Hämopyrrol erforderlich sein würden, als sie uns zur Verfügung standen.

Wir ließen deshalb unsere ursprüngliche Absicht fallen, als sich uns durch einen glücklichen Zufall ein bequemerer Weg zur Erreichung unseres Zieles darbot.

Hr. Prof. L. Wolff hatte im hiesigen Laboratorium die Beobachtung[4]) gemacht, daß sich Ketone durch Erhitzen ihrer Hydra-

---

[1]) L. Knorr und H. Lange, B. **35**, 3001 [1902].

[2]) Zanetti, B. **26** Ref., 598 [1893].

[3]) Ciamician und Magnaghi, B. **18**, 2079 [1885]; Knorr und Rabe, B. **34**, 3491 [1901].

[4]) Privatmitteilung von Hrn. Prof. Wolff.

zone mit Natriumäthylat glatt zu Kohlenwasserstoffen reduzieren lassen [1]).

Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Wolff haben wir die Methode benutzt, um den Sauerstoff aus der Acetylgruppe des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols zu eliminieren. Die Methode ließ uns in guter Ausbeute das gesuchte 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol gewinnen, das durch den Siedepunkt, den Schmelzpunkt des Pikrates und die Oxydation zum Methyl-äthyl-maleinimid scharf charakterisiert werden konnte.

Wir gelangten zu dem überraschenden Ergebnis, daß das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol dem Hämopyrrol ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist. Dieses muß demnach mit Rücksicht auf die Arbeiten Pilotys [2]) als 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol aufgefaßt werden. Ob das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol mit dem Phonopyrrol Pilotys identisch oder auch von diesem verschieden ist, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit entscheiden, da krystallisierte Derivate des Phonopyrrols bis jetzt noch nicht vorliegen. Vorderhand spricht gegen die Identität beider Substanzen, daß unser Dimethyläthylpyrrol ein gut krystallisierendes Pikrat liefert und durch salpetrige Säure gleich dem Hämopyrrol [3]) glatt zum Maleinimidderivat oxydiert wird, während entsprechende Derivate des Phonopyrrols von Piloty und Quitmann [4]) bis jetzt nicht erhalten werden konnten.

Experimentelles.

Zur Darstellung der Pyrrolderivate aus den Isonitrosoketonen und Acetessigester diente uns die von Knorr [5]) beschriebene Methode, die wegen der Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte gegen den Luftsauerstoff nur insofern modifiziert wurde, als andauernd Stickstoff oder Wasserstoff durch die Reaktionsmasse geleitet wurde.

Bei der Darstellung der Nitrosoketone bedienten wir uns der guten Vorschrift, welche Diels [6]) für die Darstellung des Nitroso-methyl-äthyl-ketons gegeben hat.

Die Verseifung der Carbonsäureester wurde mit der 6-fachen Menge 10-prozentiger, wäßrig-alkoholischer Ätznatronlösung, hergestellt durch Verdünnen von gesättigter Natronlauge mit Alkohol, bewirkt. Die Verseifung erfolgt ziemlich langsam und nimmt bei 5 g Ester ca. 6 Stunden in Anspruch.

---

[1]) Man vergl. auch Staudinger, B. **44**, 2197 [1911].

[2]) A. **366**, 254 [1909]; A. **377**, 322 [1910]; B. **42**, 4693 [1909].

[3]) Piloty, A. **366**, 254 [1909].

[4]) B. **42**, 4693 [1909].

[5]) A. **236**, 317 [1886].

[6]) B. **35**, 3292 [1902].

Nach dem Verjagen des Alkohols wurden die Lösungen mit den gleichen Volumen Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die in Wasser sehr schwer löslichen Carbonsäuren ausgefällt. Sie stellten fein krystallinische, fast farblose Niederschläge dar, die nach sorgfältigem Auswaschen und raschem Trocknen auf porösem Ton sich analysenrein erwiesen.

Beim Erhitzen zerfielen die scharf getrockneten Säuren glatt unter Abspaltung von Kohlensäure.

Die Zersetzung wurde im Fraktionierkolben in der Weise vorgenommen, daß unter Durchleiten eines langsamen Stickstoff- oder Wasserstoffstromes und bei aufgerichtetem Ansatzrohr die entstehenden Pyrrole so lange bei Rückfluß erhitzt wurden, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet war. Beim nachfolgenden Abdestillieren im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom wurden ganz farblose oder kaum gefärbte, analysenreine Präparate von konstantem Siedepunkt erhalten.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Die Verbindung wurde durch Reduktion äquivalenter Mengen Isonitrosoäthylmethylketon und Acetessigester mit Zinkstaub in Eisessiglösung mit einer Ausbeute von ca. 30 % der Theorie gewonnen. Nach dem Abfiltrieren des unverbrauchten Zinkschlammes, der gut mit Eisessig ausgewaschen werden muß, fiel der Ester auf Wasserzusatz in Flocken feiner Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 104—105° zeigen.

0.1327 g Sbst.: 0.3234 g CO_2, 0.0997 g H_2O. — 0.1275 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{10}H_{15}NO_2$. Ber. C 66.30, H 8.29, N 7.74.
Gef. » 66.47, » 8.41, » 7.85.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäure.

Die Säure, in der oben angegebenen Weise dargestellt, zeigte ohne weitere Reinigung den Zersetzungspunkt 198°.

0.1375 g Sbst.: 0.3163 g CO_2, 0.0859 g H_2O. — 0.2010 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_8H_{11}NO_2$. Ber. C 62.75, H 7.19, N 9.15.
Gef. » 62.75, » 6.99, » 9.26.

2.3.5-Trimethyl-pyrrol[1]**.**

Die Verbindung entsteht bei der trockenen Destillation der Carbonsäure in quantitativer Ausbeute. Sie siedet bei 180—181° und 754 mm (F. g. i. D.) unzersetzt.

---

[1]) Als »Trimethyl-pyrrol« bezeichnen Ciamician und Dennstedt (B. 14, 1340 [1881]) ein Präparat, das sie aus der von 170—200° siedenden Fraktion des Dippelschen Öls isoliert haben. Der Siedepunkt unseres Tri-

n Sie zeigt die bekannten Reaktionen der Pyrrol-Homologen, Fällung mit Quecksilberchlorid und starke Fichtenspan-Reaktion.

0.1491 g Sbst.: 0.4223 g CO_2, 0.1368 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 20.8 ccm N (15°, 759 mm).

$C_7H_{11}N$. Ber. C 77.26, H 10.27, N 12.88.
Gef. » 77.06, » 10.09, » 12.84.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Der Ester wurde in analoger Weise, wie oben geschildert, aus Isonitrosopropylmethylketon und Acetessigester dargestellt. Er fiel durch Verdünnen mit Wasser aus der Eisessiglösung in Flocken krystallinischer Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 106—107° zeigten.

0.1276 g Sbst.: 0.3156 g CO_2, 0.0990 g H_2O. — 0.2131 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{11}H_{17}NO_2$. Ber. C 67.69, H 8.72, N 7.18.
Gef. » 67.44, » 8.68, » 7.30.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-4-carbonsäure.

In der oben angegebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, zeigte die Carbonsäure den Zersetzungspunkt ca. 200°.

0 1347 g Sbst.: 0.3198 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.2019 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{13}NO_2$. Ber. C 64.67, H 7.78, N 8.38.
Gef. » 64.75, » 7.80, » 8.51.

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Dieses dem Hämopyrrol und Phonopyrrol isomere Pyrrol-Homologe entsteht durch trockne Destillation der Carbonsäure in quantitativer Ausbeute. Es siedet bei 187—188° und 759 mm (F. g. i. D.). Im Vakuum destilliert es bei 93—94° und 21 mm. Dieses Pyrrol-Homologe zeigt im Gegensatz zum 2.4-Dimethyl-3-äthylpyrrol und Hämopyrrol einen an Chloroform erinnernden Geruch. Es ist lange nicht so empfindlich gegen den Luftsauerstoff wie diese Isomeren. Es zeigt starke Fichtenspan-Reaktion und gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag.

0.1748 g Sbst.: 0.5007 g CO_2, 0.1702 g H_2O. — 0.1967 g Sbst.: 19.0 ccm N (14°, 756 mm).

$C_8H_{13}N$. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.
Gef. » 78.15, » 10.81, » 11.47.

methylpyrrols schließt es nicht aus, daß dieses einen Gemengteil des von Ciamician und Dennstedt isolierten Präparates ausmacht. Eine bestimmte Entscheidung läßt sich auf Grund der von Ciamician und Dennstedt gemachten Angaben nicht treffen.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester.

Das zur Darstellung benutzte *Isonitrosobutylmethylketon* ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 60°.

0.1601 g Sbst.: 0.3286 g CO_2, 0.1223 g H_2O. — 0.2147 g Sbst.: 20.0 ccm N (18°, 759 mm).

$C_6H_{11}NO_2$. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.
Gef. » 55.98, » 8.55, » 10.91.

Durch Kombination dieser Verbindung mit Acetessigester erhielten wir in der oben geschilderten Weise den Dimethyl-propyl-pyrrol-carbonsäureester. Prismatische Krystalle aus Methylalkohol vom Schmp. 110°.

0.1350 g Sbst.: 0.3416 g CO_2, 0.1106 g H_2O. — 0.2341 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{19}NO_2$. Ber. C 68.90, H 9.09, N 6.70.
Gef. » 69.01, » 9.17, » 6.67.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol-4-carbonsäure.

Wie oben beschrieben, ließ sich auch diese Säure ohne weiteres analysenrein gewinnen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 210°.

0.1410 g Sbst: 0.3438 g CO_2, 0.1032 g H_2O. — 0.2412 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{10}H_{15}NO_2$. Ber. C 66.30, H 8.29, N 7.74.
Gef. » 66.51, » 8.19, » 7.83.

2.5-Dimethyl-3-propyl-pyrrol.

Durch Destillation der scharf getrockneten Carbonsäure erhalten, stellte auch dieses Derivat ein farbloses Öl dar, das gegen den Luftsauerstoff empfindlicher ist als seine beiden niederen Homologen. Es siedet zwischen 206° und 207° bei 760 mm Druck. Es erinnert in seinem Geruch an das 2.4-Dimethylpyrrol und gibt eine schöne Pyrrol-Reaktion, sowie mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag.

0.1582 g Sbst.: 0.4581 g CO_2, 0.1598 g H_2O. — 0.2329 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 761 mm).

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.83, H 10.95, N 10.20.
Gef. » 78.95, » 11.25, » 9.99.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol.

Die Verbindung ist bereits in der Literatur[1]) beschrieben. Zur Darstellung empfiehlt es sich, den Umweg über den leicht isolierbaren

[1]) Zanetti, B. **26** Ref., 589 [1893]; Knorr und Lange, B. **35**, 3002 [1902].

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester zu machen, weil das Dimethyl-acetyl-pyrrol bei der trocknen Destillation der Carbonsäure im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom viel reiner erhalten wird, als bei der direkten Darstellung aus Nitrosoaceton und Acetylaceton.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-hydrazon.

13.7 g Dimethyl-acetyl-pyrrol wurden mit 5 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Reaktionsmasse mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers blieb ein sirupöser Rückstand, der nach einigen Tagen zu gelben, rhombischen Krystallen erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten diese den Schmp. 178—179°.

0.1418 g Sbst.: 0.3312 g CO_2, 0.1071 g H_2O. — 0.1013 g Sbst.: 24.3 ccm N (21°, 760 mm).

$C_8H_{13}N_3$. Ber. C 65.57, H 8.61, N 27.81.
Gef. » 65.70, » 8.45, » 27.85.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Je 2.5 g Hydrazon werden mit Natriumäthylatlösung, bereitet durch Auflösen von 2 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol, 14 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Es empfiehlt sich, wegen der Empfindlichkeit des bei der Zerlegung entstehenden Pyrrolderivates die Einschmelzrohre mit Stickstoff zu füllen. Der mit Krystallen durchsetzte Rohrinhalt wurde mit ausgekochtem Wasser versetzt und das Pyrrolderivat unter Nachleiten von Wasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Dieses wurde durch Absättigen des Destillats mit Ammoniumsulfat abgeschieden und durch oft wiederholtes Extrahieren in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols einige Male mit konzentrierter Chlorcalciumlösung ausgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat scharf getrocknet. Bei all diesen Operationen wurde durch Überleiten von Wasserstoff dafür gesorgt, daß die Lösungen nicht mit Luft in Berührung kamen.

Beim Abtreiben des Äthers und bei der Destillation des Pyrrolderivates folgten wir genau der ausführlichen Vorschrift, welche Piloty für die Isolierung des Hämopyrrols gegeben hat[1]). Wir erhielten das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol als völlig farbloses Öl, das im Vakuum ganz konstant überging.

Sdp. 96° bei 16 mm,
Sdp. 107° bei 27 mm,
Sdp. 118° bei 37 mm.

---

[1]) A. **366**, 251, 252.

0.1376 g Sbst.: 0.3945 g CO_2, 0.1356 g H_2O. — 0.0956 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 762 mm).

$C_8H_{13}N$. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.
Gef. » 78.19, » 11.02, » 11.45.

Die Substanz ist dem Hämopyrrol sehr ähnlich. Sie zeigt etwa gleichen Siedepunkt, gleiche Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und sehr ähnlichen Geruch, auch gleiches Verhalten gegen salpetrige Säure; doch erstarrt sie nicht in Kältemischung und zeigt nicht die für Hämopyrrol charakteristische Fluorescenz. Auch lieferte sie ein gut krystallisierendes Pikrat, das bei 131—132°, also erheblich höher schmilzt als das charakteristische Hämopyrrolpikrat (Schmp. 108.5°). In organischen Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, löst sich die Substanz in jedem Verhältnis. In Wasser löst sie sich sehr schwer mit neutraler Reaktion. Verdünnte Säuren lösen sie leicht zu gelb gefärbten Lösungen, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Pikrat des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols.

Wird die konzentrierte ätherische Lösung des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols mit konzentrierter, feucht-ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, so färbt sich die Mischung tief braun und scheidet beim Abkühlen in Eiswasser sofort das Pikrat in derben Kryställchen aus. Wir beobachteten unter dem Mikroskop tafelförmige, manchmal konzentrisch gruppierte Krystalle. Das Salz schmilzt unter Dunkelfärbung ziemlich scharf bei 131—132° und erleidet wenig über dem Schmelpunkt stürmische Zersetzung. Der Schmelzpunkt ändert sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

0.1095 g Sbst.: 0.1929 g CO_2, 0.0429 g H_2O. — 0.1720 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{14}H_{16}N_4O_7$. Ber. C 47.73, H 4.55, N 15.91.
Gef. » 48.04, » 4.38, » 16.09.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol.

Wir folgten genau den Angaben von Piloty[1]) und erhielten zunächst das *Monoxim des Methyl-äthyl-maleinsäureimids*, das, aus Wasser umkrystallisiert, den von Piloty und Quitmann angegebenen Schmp. 101° zeigt.

0.1842 g Sbst.: 29.0 ccm N (21°, 762 mm).

$C_7H_{10}N_2O_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.33.

Durch *Verseifung des Oxims* erhielten wir das *Imid der Methyl-äthyl-maleinsäure* in Krystallen vom Schmp. 69°.

0.1201 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_7H_9NO_2$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.20.

---

[1]) Piloty, A. 366, 254; Piloty und Quitmann, B. 42, 4699 [1909].

Das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unterscheidet sich also in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure nicht vom Hämopyrrol.

In der folgenden tabellarischen Übersicht stellen wir die Konstanten der beiden synthetisch gewonnenen Dimethyl-äthyl-pyrrole nochmals mit denen von Hämopyrrol und Phonopyrrol zusammen.

	2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	Hämopyrrol	Phonopyrrol
Schmelzpunkt	Öl	Öl	39°	Öl
Siedepunkt	93—94° b. 21 mm 185.5—186.5° bei 760 mm	96° bei 16 mm 107° bei 27 mm 118° bei 37 mm	114—115° bei 35 mm	96—98° bei 19 mm
Schmelzpunkt des Pikrats	—	131—132°	108.5°	kein kryst. Pikrat erhalten
Produkte der Einwirkung von HNO_2	—	Methyläthyl-maleinsäure-imid, bezw. dess. Monoxim	Methyläthyl-maleinsäure-imid, bezw. dess. Monoxim	kein krystallisiertes Produkt erhalten

361. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie. V. Über die Enolformen des Benzoyl-essigsäure-methylesters[1]) und Acetyl-acetons.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Wie Knorr, Rothe und Averbeck kürzlich[2]) gezeigt haben, läßt sich der Keto-Acetessigester durch Abkühlen von Acetessigesterlösungen in Äther-Kohlensäure-Mischung leicht in krystallisierter Form abscheiden.

Die in der angegebenen Weise isolierten Krystalle zeigen bei —78° mit ätherischem Eisenchlorid keine Färbung und vermögen, wie inzwischen festgestellt worden ist, alkoholische Bromlösung nicht zu entfärben, sind also ganz frei von dem isomeren Enol-Ester.

[1]) Da Hr. K. H. Meyer den α-Benzoyl-essigsäure-methylester ebenfalls isoliert hat, so sind wir übereingekommen, unsere Beobachtungen über diese Verbindung gleichzeitig zu veröffentlichen. Knorr.

(Man vergleiche S. 2729 dieses Heftes der »Berichte«).

[2]) B. 44, 1138 [1911].

Durch zahlreiche Vorversuche konnte ich inzwischen nachweisen, daß die Methode auch in einigen anderen Fällen die bequeme Isolierung reiner Substanzen aus allelotropen Gemischen gestattet.

Nicht immer ist es, wie beim Acetessigester, die Ketoform, sondern häufig auch die Enolform, welche beim Abkühlen der Lösungen zur Abscheidung kommt.

Als Beispiel eines solchen Falles werde ich im Folgenden die Isolierung des α-Benzoyl-essigsäure-methylesters kurz beschreiben.

Andere Beispiele für die Trennung von Desmotropisomeren hoffe ich, bald folgen lassen zu können, und bitte die Fachgenossen, mir und meinen Schülern die Anwendung der Methode auf tautomere Substanzen noch einige Zeit zu überlassen.

α-Benzoyl-essigsäure-methylester.

β-Oxy-zimtsäure-methylester.

Benzoyl-essigsäure-methylester, in wenig Äther-Petroläther-Mischung gelöst, scheidet bei -78^0 Krystallnadeln in reichlicher Menge aus. Die Krystalle werden zweckmäßig in dem von Knorr, Rothe und Averbeck beschriebenen Apparat abgesaugt, mit niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. 20^0) gut ausgewaschen und dann zwischen Hartpapier bei 250—300 Atm. Druck trocken gepreßt.

Der zerriebene Preßkuchen erweist sich nach kurzem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd analysenrein:

0.2171 g Sbst.: 0.5350 g CO_2, 0.1072 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.4, H 5.6.

Gef. » 67.2, » 5.5.

Die frisch bereitete Substanz schmilzt im vorgewärmten Bade unscharf gegen 40^0; sie zeigt, mit alkoholischer Eisenchloridlösung übergossen, intensive rotviolette Färbung. Eine Probe wurde auf dem Platinspatel vorsichtig durch Annäherung an eine Glühlampe geschmolzen und im überschmolzenen Zustande in das Abbesche Refraktometer eingebracht. Sie zeigte $n_D^{12.5} = 1.5620$, während der ursprüngliche Gleichgewichts-Ester bei 12.5^0 den Brechungsexponenten $n_D^{12.5} = 1.5418$ besitzt.

Dieser hohe Refraktionswert und die intensive Eisenreaktion beweisen, daß es beim Benzoyl-essigsäure-methylester die Enolform ist, die sich aus der abgekühlten Lösung ausscheidet.

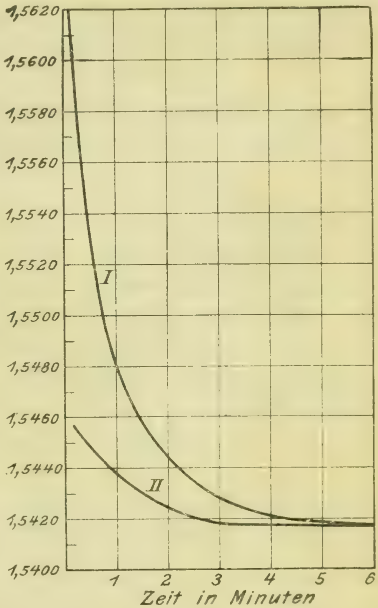
In Bestätigung dieser Annahme konnte die gleiche Substanz, allerdings nicht ganz so rein, auch aus dem Natriumsalz des Esters abgeschieden werden.

6 g des weiter unten beschriebenen analysenreinen Natriumsalzes wurden in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der be-

rechneten Menge Normalschwefelsäure versetzt. Es schied sich der α-Ester sofort als krystallinischer Niederschlag ab, der nach raschem Auswaschen und Abpressen bei 250 Atm. Druck bei etwa 33—36°, also etwas niedriger als das auskrystallisierte Präparat, schmolz.

Im Abbeschen Refraktometer zeigte das aus dem Salz abgeschiedene frische Präparat nur $n_D^{12.5} = 1.5462$, enthielt also offenbar bereits etwas Ketoester beigemengt.

Die Ketisierung des α-Benzoyl-essigsäure-methylesters erfolgt bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, ähnlich wie die des α-Acetessigesters. Die Krystalle zerfließen auch im Exsiccator allmählich zu einem Öl, dessen Refraktion beständig abnimmt und je nach dem Einfluß des Gefäßes, in dem die Substanz sich befindet, nach einigen Stunden oder Tagen den Wert des Gleichgewichtsesters $n_D^{12.5} = 1.5418$ erreicht.



Durch katalytische Einflüsse kann in gleicher Weise wie beim α-Acetessigester die Umwandlung sehr beschleunigt werden. So z. B. stellt sich in der zwischen den Glasprismen des Abbeschen Refraktometers in dünner Schicht ausgebreiteten Substanz infolge der relativ großen Berührungsfläche das Endgleichgewicht bereits im Laufe weniger Minuten ein, wie aus den beifolgenden Tabellen und Kurven ersichtlich ist.

Kurve I zeigt die Umwandlung des reineren, durch Krystallisation gewonnenen, II diejenige des aus dem Natriumsalz abgeschiedenen Präparates.

I		II	
Zeit in Sekunden	$n_D^{12.5}$	Zeit in Sekunden	$n_D^{12.5}$
5	1.5620	10	1.5462
20	1.5560	40	1.5445
40	1.5510	60	1.5437
60	1.5480	75	1.5429
100	1.5450	150	1.5419
160	1.5430	180	1.5418
260	1.5420	300	1.5418
360	1.5418		
480	1.5418		

Salze des α-Benzoyl-essigsäure-methylesters.

Natriumsalz. Versetzt man unter Eiskühlung die Lösung von 1 Mol. Natrium in der 15-fachen Menge Methylalkohol mit der Lösung von 1 Mol. Ester in der doppelten Menge Äther, so scheidet sich alsbald das Natriumsalz des Esters in guter Ausbeute in Krystallblättchen ab. Es wird nach sorgfältigem Auswaschen mit Methylalkohol und Äther sofort analysenrein erhalten.

0.2521 g Sbst.: 0.0891 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_9O_3Na$. Ber. Na 11.5. Gef. Na 11.4.

In gleicher Weise wurde auch das Natriumsalz des Benzoyl-essigsäure-äthylesters dargestellt.

0.2147 g Sbst.: 0.0704 g Na_2SO_4.

$C_{11}H_{11}O_3Na$. Ber. Na 10.7. Gef. Na 10.6.

Ferrisalz, $Fe(C_{10}H_9O_3)_3$. Eine Lösung von 2.6 g Natrium in 70 ccm absolutem Methylalkohol wurde mit 20 g Ester in 150 ccm Methylalkohol und darauf unter Eiskühlung mit 6 g sublimiertem Eisenchlorid in 50 ccm Äther versetzt. Das abgeschiedene Eisensalz wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die heiß gesättigte Benzollösung mit Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Das Salz schied sich in feinen roten Nadeln ab, die unter vorhergehendem Sintern bei 188° schmolzen.

0.2482 g Sbst.: 0.5522 g CO_2, 0.1005 g H_2O. — 0.2352 g Sbst.: 0.0320 g Fe_2O_3.

$Fe(C_{10}H_9O_3)_3$. Ber. C 61.3, H 4.6, Fe 9.5.
Gef. » 60.7, » 4.5, » 9.5.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester mit braunroter Farbe, die sich auf Zusatz von wenig Säure oder Eisenchlorid zu Violett vertieft.

Ein *chlorhaltiges Eisensalz*, $\left(Fe\begin{matrix}Cl_2\\C_{10}H_9O_3\end{matrix} + 3\,H_2O\,?\right)$ wurde in verdünnter ätherischer Lösung durch Umsetzung molekularer Mengen von sublimiertem Eisenchlorid und Ester erhalten.

Das Salz scheidet sich allmählich in derben, gelben Krystallen aus der Lösung ab.

Es ist sehr hygroskopisch und löst sich spielend leicht in Wasser oder Alkohol mit der für die Eisenreaktion charakteristischen, tief violettroten Farbe.

In gelinder Wärme schon verliert das Salz Krystallwasser und färbt sich dabei grünlichschwarz. An der Luft wird das entwässerte Salz zunächst unter Aufnahme von Wasser wieder gelb, um dann sofort zu einer dunkelgefärbten Lösung zu zerfließen.

Die Eigenschaften des Salzes erschweren seine Isolierung in reinem Zustande und seine Analyse so sehr, daß die obige Formel[1]) nur mit Vorbehalt gegeben werden kann.

0.6032 g Sbst.: 0.0925 g Gewichtsverlust bei 56°. — 0.4780 g Sbst.: 0.5827 g CO_2, 0.1698 g H_2O.

$FeCl_2C_{10}H_9O_3 + 3H_2O$. Ber. H_2O 15.7, C 33.5, H 4.2.
Gef. » 15.3, » 33.2, » 4.0.

0.0935 g entwässerte Sbst.: 0.0282 g Fe_2O_3.

$FeCl_2C_{10}H_9O_3$. Ber. Fe 18.5. Gef. Fe 19.0.

Ich bin mit der Untersuchung dieser interessanten Verbindung, auf deren Bildung offenbar die Eisenreaktion des Esters beruht, noch beschäftigt und hoffe, bald weitere Mitteilung darüber machen zu können.

Meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. H. Averbeck, sage ich für seine Unterstützung bei den vorstehenden Versuchen besten Dank.

Hr. stud. Hermann Fischer, der in meinem Laboratorium mit der Untersuchung der desmotropen Formen des Acetyl-acetons beschäftigt ist, hat das α-Isomere, ähnlich wie beim Benzoyl-essigsäuremethylester, durch Krystallisation aus den stark abgekühlten Lösungen in Alkohol, Äther oder Petroläther abscheiden können.

Die in einem besonders konstruierten Apparat kalt ausgewaschenen und bei starkem Druck abgepreßten Krystalle zeigen den Schmp. —9° und den Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1.4609$.

0.1788 g Sbst.: 0.3946 g CO_2, 0.1302 g H_2O.

$C_5H_8O_2$. Ber. C 60.0, H 8.0.
Gef. » 60.2, » 8.15.

Das *α-Acetyl-aceton* erleidet ähnlich dem α-Acetessigester bei Zimmertemperatur ziemlich rasche Ketisierung und verwandelt sich allmählich in das ursprüngliche allelotrope Gemisch von Diketon und Enolketon mit dem Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1.4550$ zurück.

Im Abbeschen Refraktometer wird dieser Endwert bei 15° bereits nach etwa 20 Minuten erreicht.

Die Darstellung des reinen β-Acetyl-acetons stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, doch hat Hr. Fischer durch Entfernung des α-Isomeren aus dem Gleichgewicht, z. B. mit Hilfe von Kupferhydroxyd, sehr ketonreiche Präparate herstellen können, welche einen viel nie-

---

[1]) Die Analysen des Salzes sind von meinem Assistenten Hrn. Dr. Felix Rabe ausgeführt worden. Für Chlor haben sich aus noch unaufgeklärter Ursache stets zu hohe Werte ergeben.

drigeren Brechungsexponenten zeigen als das gewöhnliche Acetylaceton und sich in dieses allmählich zurückverwandeln.

Diese kurze vorläufige Mitteilung ist durch den Wunsch veranlaßt worden, Hrn. Fischer eine ungestörte Bearbeitung seines Themas zu sichern.

362. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie. VI. L. Knorr und H. Schubert: Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Eisenreaktion der Enole

hat bekanntlich beim Studium der Keto-Enol-Tautomerie und bei der Auffindung von Desmotropiefällen eine außerordentlich wichtige Rolle gespielt. Sie gestattet in der einfachsten Weise die Unterscheidung der desmotropisomeren Enol- und Ketoformen, läßt den Eintritt der Enolisierung von Ketoformen beim Schmelzen oder Auflösen leicht erkennen und ermöglicht bei vielen tautomeren Substanzen die Feststellung der Konstitution.

So z. B. gaben sich das Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, Triacetylmethan, Diacetylbenzoylmethan, der Isocarbopyrotritarsäureester und andere tautomere Substanzen, welche bisher nur in einer Form erhalten werden konnten, durch die Eisenchlorid-Reaktion als Enolformen zu erkennen.

W. Wislicenus war der Erste, der die Intensität der Eisenreaktion im Colorimeter messend verfolgt hat[1]).

Er benutzte keine Vergleichslösungen von bestimmtem Enolgehalt. Deshalb erlaubte seine Methode keine quantitative Bestimmung der in den Lösungen vorhandenen Enolmengen, ließ aber immerhin die Entstehung von Gleichgewichten und den spezifischen Einfluß der Lösungsmittel auf die desmotropen Umwandlungen deutlich erkennen.

Die colorimetrische Untersuchung der Formylphenylessigester führte Wislicenus zu der wichtigen Feststellung, daß »die größere dissoziierende Kraft die β-Form zu begünstigen scheint und umgekehrt, so daß in Alkohol die β-Form vorherrscht, in

[1]) Wislicenus, A. **291**, 177 [1896]. B. **32**, 2857 [1899]. Vergl. auch Federlin, A. **356**, 251.

Benzol und Chloroform die α-Form allein zu existieren scheint«.

Auf die Eisenchlorid-Reaktion gegründete quantitative Bestimmungen sind wohl zuerst mit der Salicylsäure ausgeführt worden.

Der Gehalt von Nahrungsmitteln, Verbandwatten und dergleichen an Salicylsäure läßt sich mit Hilfe der Eisenreaktion bekanntlich mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen[1]).

Wir haben die Methode zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung der Enole ausgebildet und konnten mit ihrer Hilfe bei einigen Desmotropiefällen die Geschwindigkeit der desmotropen Umwandlungen im Schmelzfluß und in Lösungen, sowie das Mengenverhältnis der Isomeren in den Gleichgewichten exakt bestimmen.

In allen von uns untersuchten Fällen konnte colorimetrisch festgestellt werden, daß bei der Umsetzung von 1 Mol. Enol mit 1 Mol. $FeCl_3$, also entsprechend der Gleichung

$$RH + FeCl_3 = FeRCl_2 + HCl$$

(wobei R den Enolrest bedeutet),

die größte Farbenintensität erreicht wird[2]).

Wir benutzten deshalb als Vergleichslösungen bei einem Teil unserer Bestimmungen frisch bereitete Lösungen der reinen Enolformen, welche mit molekularen Mengen von sublimiertem trockenen Eisenchlorid versetzt worden waren. Diese Lösungen sollen im Folgenden als Vergleichslösungen I bezeichnet werden.

Mit diesen Testlösungen von bekanntem Enolgehalt wurden die gleich konzentrierten Lösungen, in denen das Verhältnis Enol : Keto zu bestimmen war und denen die gleiche Menge $FeCl_3$ wie den Vergleichslösungen zugefügt wurde, colorimetrisch verglichen.

Wir benutzten bei diesen colorimetrischen Bestimmungen ein von der Firma Pellin in Paris bezogenes verbessertes Duboscqsches Colorimeter und einen von Hrn. Dr. Löwe der Firma Zeiß in Jena neu konstruierten Apparat. Aus den abgelesenen Schichthöhen ergab sich in bekannter Weise die Enolmenge in den untersuchten Lösungen mit einer Genauigkeit von ca. 1%.

Die Vergleichslösungen I leisten in allen den Fällen gute Dienste, in denen sich die Enolformen in reinem Zustande isolieren lassen und

---

1) Krüss, Colorimetrie S. 92 [1909].

2) Man vergleiche Claisen, A. **281**, 343 [1894]; Morell und Crofts, Soc. **73**, 345 [1898]; Hantzsch und Desch, A. **323**, 4 und 26 [1902]; Stobbe, A. **326**, 353 [1903]; Wislicenus, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge II, S. 241.

so haltbar sind, daß sie während der Herstellung und Verwendung der Vergleichslösungen keine bemerkbare Ketisierung erleiden.

In anderen Fällen, in denen, wie z. B. beim Tribenzoylmethan, das Enol nicht in trocknem Zustand rein erhalten werden kann, benutzten wir Vergleichslösungen, in der Folge als Lösungen II bezeichnet, welche wir aus den leicht isolierbaren Salzen der Formel FeR_3 [1]) herstellten.

---

[1]) Die ersten derartigen Salze sind von Claisen dargestellt worden (A. **281**, 340 [1894]). Eine Literaturzusammenstellung dieser organischen Ferriverbindungen findet sich in der interessanten Arbeit von Hantzsch und Desch (A. **323**, 1 [1902]).

Wir haben einige neue Ferrisalze dargestellt, um sie zur Herstellung von Vergleichslösungen für unsere colorimetrischen Untersuchungen zu verwenden.

Von besonderem Interesse ist die Darstellung des *Ferriacetessigesters*, dessen Isolierung bisher nicht geglückt war. (Man vergleiche Hantzsch und Desch, A. **323**, 3, 9 und 19 [1902]). Wir erhielten das Salz in folgender Weise:

Die konzentrierte, absolut-alkoholische Lösung des Natracetessigesters wird mit der äquivalenten Menge ätherischer Eisenchloridlösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes und kaltem Abdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum scheidet sich allmählich das Ferrisalz in derben, roten Kryställchen aus, die bei 99—100° schmelzen und in Benzol, Äther, Chloroform und Acetessigester leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich sind.

0.2900 g Sbst.: 0.5180 g CO_2, 0.1563 g H_2O. — 0.4321 g Sbst.: 0.0790 g Fe_2O_3.

$Fe(C_6H_9O_3)_3$. Ber. C 48.9, H 6.1, Fe 12.6.
Gef. » 48.7, » 6.0, » 12.8.

Die Lösungen des Salzes sind orangefarben. Durch Zusatz von $FeCl_3$ vertieft sich die Farbe zu dem für die bekannte Eisenreaktion charakteristischen Kirschrot. Das Maximum der Intensität wird auf Zusatz von 2 Mol. $FeCl_3$, entsprechend der Gleichung $FeR_3 + 2FeCl_3 = 3FeCl_2R$, erreicht. Es bildet sich bei der Eisenreaktion also das intensiv gefärbte, chlorhaltige Salz $FeCl_2.C_6H_9O_3$.

Die Darstellung des in der Literatur ebenfalls noch nicht beschriebenen

Ferri-[formyl-phenyl-essigesters]

gelang in folgender Weise:

Die Lösung von 25 g Ester in 100 ccm Äther wurde mit Natriumäthylatlösung (aus 3 g Natrium), 7 g $FeCl_3$ in 50 ccm Alkohol und 17.7 g Natriumacetat, gelöst in wenig verdünntem Alkohol, versetzt. Die Lösung wurde im Vakuum verdunstet, der zerriebene Rückstand getrocknet und mit Benzol-Äther-Mischung extrahiert. Diese Lösung wurde mit Ligroin vermischt und das Gemisch soweit durch kaltes Absaugen an der Pumpe eingeengt, bis sich

Die Lösungen dieser Salze sind relativ schwach gefärbt; sie nehmen auf Zusatz von Salzsäure oder Eisenchlorid die intensive Farbe der chlorhaltigen Eisensalze an.

Das Maximum der Farbintensität wurde in allen von uns untersuchten Fällen bei dem Zusatz von 2 Mol. $FeCl_3$ auf 1 Mol. FeR_3, entsprechend der Gleichung

$$FeR_3 + 2FeCl_3 = 3FeCl_2R,$$

erreicht.

Auf weiteren Zusatz von $FeCl_3$ vertieft sich die Farbe nicht mehr. Um diese Lösungen II mit den aus den reinen Enolen bereiteten Vergleichslösungen (I) identisch zu machen, wurden ihnen pro Mol. FeR_3-Salz noch 3 Mol. Salzsäure zugefügt.

Manche Eisensalzlösungen sind gegen Säuren sehr empfindlich. Zusatz von Salzsäure bewirkt in solchen Fällen, wie z. B. beim Acetessigester und besonders beim Benzoylessigester, eine nicht unerhebliche Aufhellung der gefärbten Salzlösungen. In anderen Fällen, z. B. beim Tribenzoylmethan, zeigen sich die Chloreisensalze so wenig empfindlich gegen Salzsäure, daß der Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. $FeCl_2R$-Salz keine merkliche Änderung in der Intensität der Farbe hervorruft.

Diese aus den Salzen FeR_3 nach der Gleichung:

$$FeR_3 + 2FeCl_3 + 3HCl = 3FeCl_2R + 3HCl$$

bereiteten Vergleichslösungen (II) zeigen, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt werden konnte, bei gleicher Konzentration genau die gleiche Farbenintensität, wie die aus reinen Enolen hergestellten Testlösungen (I); sie sind mit diesen identisch.

Die Lösungen II gestatten also exakte quantitative Bestimmungen allelotroper Gemenge auch in solchen Desmotropiefällen, in denen die Herstellung der reinen Enole Schwierigkeiten bereitet oder unmöglich

---

das Ferrisalz als Krystallbrei ausschied. Die Krystalle wurden mit wenig Alkohol und dann mit Petroläther gewaschen und nochmals in der soeben beschriebenen Weise aus Benzol-Äther-Ligroin umkrystallisiert.

0.2733 g Sbst.: 0.6293 g CO_2, 0.1270 g H_2O.

$Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$. Ber. C 62.9, H 5.2, Fe 8.9.
Gef. » 62.8, » 5.2, » 8.6.

Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die weinrote, alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Salzsäure blauviolett. Überschüssige Säure entfärbt.

Diese Farbenumschläge sind schon von Wislicenus beobachtet worden.

ist, und erlauben in gewissen speziellen Fällen sogar quantitative Enolbestimmungen bei tautomeren Substanzen.

Manchmal erwies es sich bei größeren Versuchsreihen als zweckmäßig, mit 1 Mol. Eisenchlorid versetzte, alte, haltbare Gleichgewichtslösungen, deren Enolgehalt durch Vergleich mit den Testlösungen I oder II genau ermittelt worden war, als Vergleichslösungen zu verwenden. Derartige Testlösungen, welche wir als Vergleichslösungen III bezeichnen wollen, zeigen oft monatelang die gleiche Intensität der Farbe. Sie enthalten offenbar sehr komplizierte Gleichgewichte zwischen Enol, Keton, Eisensalzen, Salzsäure und deren Ionen. Wir haben als Testlösungen III meist alkoholische Lösungen benutzt.

Es sei noch bemerkt, daß die aus den reinen Enolen oder aus den Eisensalzen mit organischen Lösungsmitteln hergestellten Testlösungen (I und II), welche bei unseren Messungen als 100 % Enol haltend angenommen wurden, ihre Farbenintensität mit der Zeit nicht erheblich verändern, falls nicht Zersetzungsreaktionen eintreten, wie das z. B. bei den Lösungen des Acetyldibenzoylmethans der Fall ist. In Form der Eisensalze können demnach die Enole in den Lösungen fixiert, d. h. vor der sonst eintretenden Ketisierung bewahrt werden.

Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methode ist bereits an einer größeren Zahl von Beispielen geprüft und auch durch Methoden anderer Art kontrolliert worden. Es ließen sich beim Diacetbernsteinsäureester, bei den Mesityloxyd-oxalestern und den Claisenschen Triketonen die desmotropen Umwandlungen und die Gleichgewichte in den Schmelzflüssen und Lösungen mit hinreichender Genauigkeit colorimetrisch bestimmen, so daß sich ein genaues Bild von dem Verhalten der isomeren Formen gewinnen ließ. Das ziemlich umfangreiche experimentelle Material soll im Zusammenhang mit anderen, zum gleichen Zweck ausgeführten Methoden in den Annalen d. Chem. veröffentlicht werden.

Wir teilen deshalb hier nur als Beispiele einige, beim Mesityloxydoxalsäure-methylester gefundene Werte in Tabellenform mit, um daran die Methode zu illustrieren.

1. Beispiel. Wechselseitige Umwandlungen der desmotropisomeren Mesityloxydoxalsäure-methylester im Schmelzfluß bei 98°.

Die beiden Isomeren wurden in Reagiergläsern aus Jenaer Geräteglas, welche zur Vermeidung katalytischer Einflüsse mit Salzsäure vorbehandelt worden waren, im Wasserbade geschmolzen.

Von Zeit zu Zeit wurden den Schmelzen Proben von ca. 0.2 g entnommen, genau gewogen, mit der äquivalenten Menge sublimierten, in Alkohol gelösten Eisenchlorids versetzt und mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt.

In gleicher Weise wurden aus frisch dargestelltem α-Ester die Vergleichslösungen (I) mit bekanntem Enolgehalt hergestellt.

Aus dem Verhältnis der Schichthöhen beim colorimetrischen Vergleich beider Lösungen ergab sich der Enolgehalt der Schmelzproben.

Zeit in Stunden	Enol in %	
	Schmelze des α-Esters	Schmelze des β-Esters
0	100	0
2	30	—
5	—	2
6	13	—
10	5	2.2
25	**4**	3
50	**4**	3.5
200	—	**4**
750	—	**4.3**
1000	—	**4.3**

2. *Beispiel. Umwandlungen der desmotropisomeren Mesityl-oxydoxalsäure-methylester in absolutem Alkohol bei 78°.*

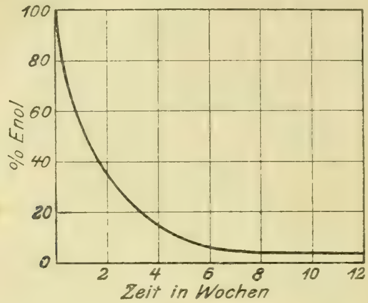
Lösungen der beiden Ester von bekanntem Gehalt wurden erhitzt und von Zeit zu Zeit je 10 ccm entnommen und mit frisch aus α-Ester bereiteten Vergleichslösungen colorimetrisch bestimmt.

Zeit in Tagen	% Enol	
0	100	0
1	55	—
2	34	—
3	21	1.2
5	9.8	1.6
6	7.6	—
8	5.3	2.3
10	3.6	—
12	3.7	—
14	—	3.4
20	—	3.9
24	—	3.8
45	—	3.8

3. *Beispiel. Umwandlung des α-Mesityloxydoxalsäure-methylesters in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur.*

Zeit in Wochen . .	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Enol in %	54	35	22	15	9.5	7	5	4	4

Die Versuchsreihe zeigt, daß die Umwandlung bei Zimmertemperatur sehr langsam erfolgt, so daß sich das Gleichgewicht mit 96 % Keton und 4 % Enol vom α-Ester aus erst nach etwa 8 Wochen einstellt.



4. Beispiel. Gleichgewichte, die sich in verschiedenen Lösungen der Mesityloxydoxalsäureester nach 14-tägigem Erhitzen auf 80° einstellen.

Lösungsmittel	Ausgangs-material	% Enol im Gleichgewicht
Absoluter Äthylalkohol	α-Ester	2.9
	β- »	3.0
Benzol	α- »	3.3
	β- »	3.5
Äther	α- »	4.2
	β- »	4.5
Chloroform	α- »	3.1
	β- »	3.3
Schwefelkohlenstoff	α- »	4.0
	β- »	4.2
Aceton	α- »	3.2
	β- »	4.2

363. N. Zelinsky: Über die katalytische Reduktion im Vakuum.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Die ersten Versuche über katalytische Reduktion im Vakuum habe ich vor einigen Jahren angestellt, und schon damals haben die von mir erhaltenen Resultate gezeigt, daß der Reduktionsvorgang auch unter stark vermindertem Druck stattfindet. Mich hat diese Frage auch in anderer Beziehung interessiert und zwar hinsichtlich des Reduktionsmechanismus in Gegenwart von Nickel, ob und inwieweit man die von Sabatier ausgesprochene und von den meisten Fachgenossen, auch von mir, akzeptierte Hypothese zulassen kann, welche in der Annahme von als Zwischenprodukt auftretenden Wasserstoffverbindungen des Nickels besteht. Im Vakuum sollten derartige Verbindungen schneller dissoziieren und schwieriger entstehen, und man könnte meinen, daß dadurch weniger günstige Bedingungen für den Verlauf der Reduktionskatalyse gebildet werden. Gegenwärtig habe ich diese Frage von neuem der Untersuchung unterzogen. Von experimenteller Seite läßt die »Katalyse im Vakuum« auch erwarten, daß viele hochsiedende Körper auf diese Weise hydrogenisiert werden können und dabei bei jener Temperatur des Katalysators — bis 250° —, bei welcher Nickel auf die Verbindung nicht zerstörend und nicht dehydrogenisierend einwirkt.

Ich habe mich überzeugt, daß tatsächlich viele Verbindungen im Vakuum bei 75—80 mm und sogar bei 25—40 mm reduziert werden können. Einige hierzu gehörige Beispiele führe ich nun an:

1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) wurde nach Knoevenagel[1]) dargestellt; die Hauptfraktion siedete bei 88—90° unter 12 mm und hatte $n_{22^0} = 1.4819$.

Durch das im Ölbade auf 150° erhitzte Keton wurde Wasserstoff durchgeleitet, der die Ketondämpfe in das auf 200° erhitzte Rohr mit Nickel führte, wobei in dem ganzen Apparat ein Vakuum von 75—80 mm eingestellt war. Bereits nach einmaligem Passieren des Ketons durch das Rohr mit dem Katalysator konnte aus dem stark veränderten Brechungsindex $n_{20^0} = 1.4494$ auf stattgefundene Hydrogenisation geschlossen werden. Nach dem Fraktionieren wurden 18 g mit dem Sdp. 67—69° bei 10 mm erhalten, die übrige Menge, ca. 26 g, siedete zwischen 69—80°. Letztere Portion lieferte bei der Destilla-

[1]) A. **281**, 111; **297**, 139.

tion unter gewöhnlichem Druck ca. 7 g zwischen 181—186° und 18 g zwischen 186—187°.

Die Fraktion 67—69° (10 mm) hatte $n_{22^0} = 1.4436$. Die Verbrennung lieferte:

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.14, H 11.19.
Gef. » 75.62, » 11.63.

Es wurde also ziemlich reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5), das nur geringe Mengen des ihm entsprechenden Alkohols enthielt, erhalten. Die Fraktion 186—187° wurde noch einmal destilliert und daraus ein zwischen 87—88° bei 17 mm siedender Anteil gesammelt.

Er erwies sich als reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5).

0.1922 g Sbst.: 0.5272 g CO_2, 0.2141 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 74.92, H 12.58.
Gef. » 74.81, » 12.47.

Isophoron[1]).

Von diesem ($n_{21.5^0} = 1.4789$) wurden 42 g in Reaktion genommen. Der Druck war 70—75 mm, die Temperatur des Nickels 180°, die Temperatur des Ölbades mit dem Keton 140°. Das Reduktionsprodukt wies eine starke Verminderung des Refraktionskoeffizienten auf $n_{22^0} = 1.4475$. Die Fraktionierung lieferte ca. 30 g mit der Siedetemperatur 78—79° bei 18 mm und $n_{21^0} = 1.4450$; wie die Analyse zeigt (C 76.33, H 11.58), bestand das Produkt hauptsächlich aus Dihydroisophoron.

Die höher siedende Fraktion (8 g) destillierte unter gewöhnlichem Druck zwischen 189—200° und stellte zweifellos ein Gemisch von Dihydroisophoron und Dihydroisophorol vor.

Das Regulieren des Wasserstoffstromes bei der Arbeit unter vermindertem Druck geschieht nach einiger Übung ziemlich bequem.

Die mitgeteilten Ergebnisse habe ich bereits im Jahre 1904 erhalten.

Weitere Resultate, die ich bezüglich der Hydrogenisation im Vakuum im laufenden Jahre erzielt habe, beabsichtige ich in nächster Zukunft mitzuteilen.

---

[1]) A. **297**, 185.

364. N. Zelinsky: Über die katalytische Umwandlung von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) in Methyl-cyclopentan.

[Aus dem Laboratorium für organ. u. analyt. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

A. Skita und H. Ritter[1]) haben unlängst mitgeteilt, daß die Reduktion von Phenol, Cyclohexanon, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3), Isophoron und Pulegon nach Sabatier in Gegenwart von Nickel unter anderen Hydrogenisations- und Dehydrogenisationsprodukten auch die entsprechenden gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, allerdings in sehr geringer Menge[2]), liefert.

Was die Dehydrogenisationsprodukte anbetrifft, so hängt das Auftreten derselben, wie ich mich überzeugt habe, von den chemischen Eigentümlichkeiten des Hexamethylenringes ab, welcher überhaupt unter verschiedenen Bedingungen[3]), die naturgemäß mit der Temperatur und dem chemischen Charakter des Katalysators verbunden sind, leicht der Dehydrogenisation unterliegt. Von dem von mir erhaltenen experimentellen Material will ich vorläufig einen Fall mitteilen, welcher zeigen soll, wie wichtig bei der Reduktionskatalyse eine bestimmte cyclische Konstitution der Verbindung erscheint.

Beim Versuch, vom 1-Methyl-cyclopentanon-(3) zum Alkohol zu gelangen, beobachtete ich folgende Erscheinung: β-Methylcyclopentanon, bei 150—160° über Nickel geleitet, fängt an Wasser auszuscheiden, und das in der Vorlage sich ansammelnde Destillat stellt ein Gemisch von Wasser, Alkohol, Keton und Kohlenwasserstoff (Methylpentamethylen) dar. Wird die Temperatur bis 250° gesteigert, so bildet sich hauptsächlich und in sehr guter Ausbeute von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vollkommen freies Methyl-pentamethylen mit dem Sdp. 72—72.2° (korr.), das in allen seinen Eigenschaften ($d_4^{21} = 0.7474$; $n_{21} = 1.4088$) mit demjenigen Methylpentamethylen übereinstimmt, welches ich[4]) vor vielen Jahren durch Reduktion des ihm entsprechenden Jodids mittels Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten habe. Die katalytische Methode der Umwandlung von Methylcyclopentanon in Methylcyclopentan ist so bequem und einfach, daß ich mich gegenwärtig ausschließlich derselben bediene. Wie es scheint, verhalten sich sämtliche Ketone der Cyclopentan-Reihe bei der katalytischen Reduktion analog.

---

[1]) B. **44**, 671 [1911].

[2]) Etwas bessere Resultate erhielt Skita bei der Reduktion von Dimethylcyclohexenon. B. **41**, 2942 [1908].

[3]) Über welche ich bald berichten werde.

[4]) A. **319**, 318 [1901].

Somit findet, trotz der verhältnismäßig hohen Temperatur (250—260°) und der Gegenwart von Nickel, bei den Pentamethylen-Kohlenwasserstoffen keine Dehydrogenisation statt, und es erscheint dies als ein charakteristisches Kennzeichen, das die fünfgliedrigen Ringe von den sechsgliedrigen scharf abgrenzt. Ich werde die Ehre haben, noch zu zeigen, inwieweit dieser Unterschied einen sicheren Anhaltspunkt darstellt und wie man ihn zur Entscheidung der Frage über die chemische Natur des Kohlenstoffringes in einem gegebenen Kohlenwasserstoff benutzen kann.

Anläßlich der Abhandlung von Skita und Ritter muß ich bemerken, daß Hr. W. Smirnoff[1]) vor zwei Jahren in meinem Laboratorium den *p*-Tolyl-isopropylalkohol in Gegenwart von Nickel bei 150° reduziert hat und in guten Ausbeuten Menthan erhalten hat; er hat also gezeigt, daß ein direkter Übergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bei derartig niedriger Temperatur unter den angegebenen Bedingungen möglich ist. Diese Arbeit ist zufälligerweise den oben genannten Verfassern unbekannt geblieben.

---

365. N. Zelinsky: Über die katalytische Isomerisation des α-Pinens.

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Die Umwandlung des α-Pinens in einen isomeren Kohlenwasserstoff geht unter dem Einfluß des Palladiumschwarz bei Zimmertemperatur vor sich.

Das verarbeitete Pinen war durch andauerndes Fraktionieren von französischem Terpentinöl erhalten und zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 155—155.5° (760 mm); $d_4^{20} = 0.8587$; $n_{20^0} = 1.4652$; $[\alpha]_D = -43.81^0$.

Das Palladiumschwarz wurde durch Einwirkung von Ameisensäure und Kalihydrat auf Palladiumchlorür erhalten. Es fällt als kompaktes Pulver aus, nicht so locker wie dasjenige, welches man vom Palladiumammoniumchlorür ausgehend erhält[2]).

Das Palladiumschwarz wurde mit absolutem Äther überschichtet und mit Wasserstoff gesättigt. Hierbei färbt es sich schwarz und geht in die Schwammform über.

---

[1]) Ж. 41, 1374 [1909].

[2]) Siehe meine Abhandlung auf S. 2305—2311 dieses Heftes.

Nach Zugabe des Pinens wurde im Laufe einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff zugeführt. Beim Fraktionieren ging jetzt fast alles bei 158.5—159.5° über.

0.1399 g Sbst.: 0.4511 g CO_2, 0.1534 g H_2O. — 0.1504 g Sbst.: 0.4848 g CO_2, 0.1619 g H_2O.

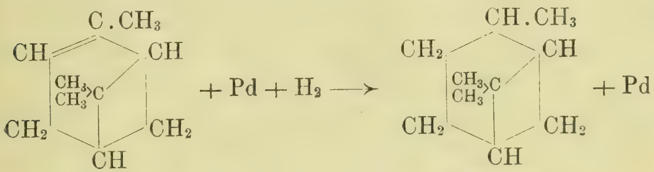
$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.16, H 11.84.
Gef. » 87.94, 87.91, » 12.27, 12.04.

Der Siedepunkt zeigt sich stark verändert, während die übrigen Konstanten nur unbedeutend abweichen:

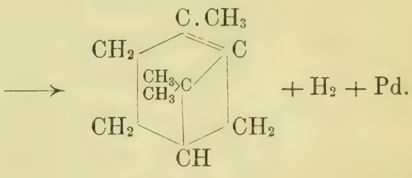
$d_4^{20} = 0.8573$, $n_{20^0} = 1.4641$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 43.78 statt 43.53 für $C_{10}H_{16}$ berechnet; $[\alpha]_D = -38.09^0$.

Zum Unterschied vom gewöhnlichen und dem β-Pinen möge der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff einstweilen Isopinen genannt werden.

Er zeigt nicht die Fähigkeit, trocknes Chlorwasserstoffgas zu binden, und ebenso gelang es mir nicht, das entsprechende krystallinische Nitrosochlorid zu erhalten. Die Isomerisation des α-Pinens zum Isopinen stelle ich mir folgendermaßen vor:



α-Pinen Hydropinen



Isopinen.

Der Mechanismus der Umwandlung ist demnach so zu verstehen, daß anfänglich das Pinen Wasserstoff bindet, worauf die Dehydrogenisation des entstandenen Hydropinens folgt.

Dasselbe α-Pinen zeigt ein ganz anderes Verhalten gegenüber Palladiumschwarz, welches durch Reduktion von Palladiumammoniumchlorür mit Ameisensäure und Alkali erhalten wird, wenn man es im Laufe von 4 Wochen unter ganz schwachem Druck der Einwirkung von Wasserstoff bei folgender einfacher Versuchsanordnung aussetzt. Das Ableitungsrohr des mit einem Kippschen Wasserstoffapparat

verbundenen Reaktionsgefäßes, in dem sich die Mischung des Pinens und des Katalysators befindet, wird mittels Korkstopfen verschlossen, so daß der Wasserstoff nur nach Maßnahme seines Verbrauches von seiten des Palladiums und Pinens hinzutritt. Wie auch im vorigen Falle, war das Palladiumschwarz vorher mit Wasserstoff abgesättigt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 167.5—168° (748 mm); $d_4^{20} = 0.8567$; $n_{20^0} = 1.4605$; M.-R. = 44.15, während sich theoretisch für $C_{10}H_{18}$ — 43.93 berechnet; $[\alpha]_D = -19.84^0$.

Das von mir im gegebenen Falle erhaltene Hydropinen erwies sich als identisch mit dem Hydropinen (Pinan), welches ich im Verein mit G. Chondoshewsky bei Wiederholung eines diesbezüglichen Versuches Sabatiers[1]) erhielt. Letzterer gibt für das Hydropinen den Sdp. 166° (korr.). Denselben Siedepunkt gibt auch Vavon[2]) für das durch Hydrogenisation in Gegenwart von Platinschwarz erhaltene Hydropinen.

Bei der Hydrogenisation nach Sabatiers Methode des linksdrehenden Pinens mit oben angeführten Eigenschaften erhielten wir in der Hauptsache ein Hydropinen mit dem Sdp. 168—168.5° (korr.), welches durch andauernde Fraktionierung von einem dasselbe begleitenden Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, aber mit niedrigerem Sdp. 163.5—165° (750 mm) abgetrennt wurde. Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe gab folgende Resultate:

0.1547 g Sbst. (Sdp. 168—168.5°): 0.4934 g CO_2, 0.1834 g H_2O. — 0.2070 g Sbst. (Sdp. 163.5—165°): 0.6587 g CO_2, 0.2454 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13.
Gef. » 86.98, 86.79, » 13.27, 13.27.

Eigenschaften der höher siedenden Fraktion:

$d_4^{20} = 0.8542$; $n_{20^0} = 1.4601$ und $[\alpha]_D = -13.3^0$.

Die tiefer siedende Fraktion zeigt andere Konstanten:

$d_4^{20} = -0.8512$; $n_{20^0} = 1.4580$; $[\alpha]_D = -9.58^0$.

---

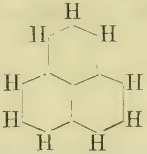
[1]) A. ch. [8] **4**, 139 [1905].

[2]) C. r. **149**, 997 [1909]; **150**, 1127 [1910]. — Vgl. ferner Darmois, A. ch. [8] **22**, 536 [1911].

366. H. Pauly: Über *peri*-Naphthalid-essigsäure.

(Eingegangen am 25. Juli 1911.)

Die Mitteilung von F. Sachs und P. Brigl im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2091) über Ringschlüsse in der *peri*-Stellung der Naphthalinreihe erinnert mich an Versuche, die ich vor etwa 10 Jahren gemeinsam mit Hrn. Dr. W. Walter angestellt habe, um ebenfalls den Kohlenwasserstoff

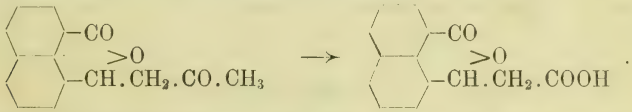


oder wenigstens Derivate desselben zu gewinnen. Offenbar ist die Kenntnis desselben wichtig für die Benzolfrage, weil nur die Armstrong-Baeyersche Zentralformel seine Existenz voraussehen läßt, nicht aber die Kekulésche Formel mit ihren doppelten und einfachen Bindungen.

Wir planten, die *peri*-Naphthalidessigsäure zur Naphthocarbopropionsäure zu reduzieren, um aus dieser ein sich von obigem Ringsystem ableitendes Ringketon zu gewinnen, ähnlich, wie man *o*-Carbohydrozimtsäure in Hydrindon überführen kann.

Die Versuche sind leider infolge des Übertritts des Hrn. Dr. Walter in die Technik unvollendet geblieben und nur bis zur Darstellung der *peri*-Naphthalid-essigsäure gelangt. Doch wird ihre Beschreibung den auf diesem ziemlich schwierig zugänglichen Gebiete arbeitenden Kollegen vielleicht willkommen sein.

Wir erhielten sie durch Oxydation des von Zink[1]) dargestellten »Naphthalid-dimethylketons« mit Hypobromit:



Zu einer eiskalten Hypobromitlösung, bereitet aus 20 g Brom, 18 g KOH, 70 g Wasser und 70 g Eis wurde eine Lösung von 8 g Keton in 55 ccm 5-proz. Natronlauge langsam und tropfenweise hinzugegeben und dabei gut mit der Turbine durchgerührt. Nach beendeter Oxydation wurde das ausgeschiedene Bromoform entfernt, unverändertes Brom mit SO_2 vernichtet und mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Rohprodukt ist in Sodalösung erst beim Erwärmen löslich. Die sodaalkalische Lösung wird zweimal ausgeäthert und dann mit Kohlensäure gesättigt, wodurch ein Teil ausfällt, der bei 157° schmilzt. Rein wurde die Säure erhalten durch Einlaufenlassen einer nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung in Wasser. Der Schmelzpunkt der Säure variiert stark mit dem Reinheitsgrade und der Art des Erhitzens.

[1]) Zink, M. **22**, 815 [1901].

Die feine, blättrige, sternförmig gruppierte Nadeln bildende Säure schmilzt in ein auf 140° vorgewärmtes Bad gebracht bei 168.5°, ohne Vorwärmen bei 158°. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich löslich.

0.1550 g Sbst.: 0.3972 g CO_2, 0.0582 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.42, H 4.13.
Gef. » 69.10, » 4.20.

Das Silbersalz bildet mikroskopisch kleine, unlösliche Blättchen.

0.1511 g Sbst.: 0.0468 g Ag.

$C_{14}H_9O_4Ag$. Ber. Ag 30.94. Gef. Ag 30.96.

---

367. H. Thoms: Über die Konstitution des Antiarols.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In Nr. 12 dieser Zeitschrift[1]) habe ich gemeinsam mit W. Siebeling gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methylester auch über die Konstitution des Antiarols berichtet, welches wir als 1-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzol,

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)[1.3.4.5],$$

erkannten.

Hr. Prof. Kiliani, welcher das Antiarol in dem Milchsaft von Antiaris toxicaria entdeckt hat, macht mich nun brieflich auf eine Arbeit von C. Graebe und M. Suter[2]) über Derivate des Pyrogallol-trimethyläthers freundlichst aufmerksam. Genannte Autoren sind, wenn auch auf etwas anderem Wege als wir, nämlich vom Trimethylgallamid aus, zum Antiarol gelangt, was ich ergänzend zu unserer Publikation in Nr. 12 hiermit feststellen möchte.

---

[1]) B. **44**, 2115 [1911]. [2]) A. **340**, 222 [1905].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Tagesordnung für die Sitzung am 10. Juli 1911

im Hörsaal des Hofmannhauses, Sigismundstr. 4.

(Anfang präzise 8 Uhr.)

Angemeldete Vorträge:

1. W. Nernst: a) Über die Darstellung flüssigen Wasserstoffs. Mit Demonstrationen. — b) Spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen. (Vorgetr. vom Verf.)
2. A. Stähler und F. Bachran: Zur Kenntnis des Titans. IV. Mitteilung. Mit Demonstrationen. (Vorgetr. von Hrn. A. Stähler.)

P. Jacobson,
Redakteur der »Berichte«.

Notizen für die Mitglieder:

Die Geschäftsstelle gestattet sich, die in Deutschland wohnenden Mitglieder auf den nachstehenden Beschluß des Vorstandes bezüglich der **Adressen-Veränderungen** [vgl. Berichte **34**, 3466, 4388 (1901)] aufmerksam zu machen:

> Die Zahlung der an die Post zu entrichtenden Überweisungsgebühr soll seitens der Gesellschaft erfolgen, falls es sich um einen Wechsel des ständigen Wohnsitzes handelt. Wünscht indessen ein Mitglied bei Gelegenheit von Urlaubsreisen, Geschäftsreisen etc. einzelne Hefte nach einer von seinem ständigen Wohnsitz abweichenden Adresse expediert zu sehen, so soll es Sache des Mitgliedes sein, die Umbestellung bei der Post zu bewirken und die Gebühr (je Mk. 0.50 für die »Berichte« und das »Zentralblatt«) zu zahlen.

Indem dieser Beschluß hiermit in Erinnerung gebracht wird, werden die Herren Mitglieder gebeten, im Falle vorübergehender Abwesenheit für Empfangnahme der Hefte an ihrem ständigen Wohnort Sorge zu tragen, falls sie nicht die Überweisung an eine andere Adresse selbst veranlassen.

Die Expedition einzelner Hefte unter Kreuzband kann nicht erfolgen, da unsere Buchhandlung verpflichtet ist, von jeder einzelnen Nummer dem Postzeitungsamt die volle Anzahl der abonnierten Exemplare zu übergeben.

Alle Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft **werden gebeten, in ihren Kreisen für die**

Werbung neuer Mitglieder

zu wirken. Wahlformulare zur Vereinfachung der Vorschläge werden von der unterzeichneten Geschäftsstelle auf Wunsch zugesandt.

Berlin W.10, Sigismundstr. 4.

Die Geschäftsstelle
der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juli 1911, abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 24. Juli 1911, abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 11.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Tagesordnung für die Sitzung am 24. Juli 1911

im Hörsaal des Hofmannhauses, Sigismundstr. 4.

(Anfang präzise 8 Uhr.)

Angemeldete Vorträge:

1. A. Stähler und F. Meyer: Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid. Mit Projektionsbildern. (Vorgetr. von Hrn. A. Stähler.)
2. S. Hilpert und T. Dieckmann: a) Über Arsenide. I (Eisen- und Manganarsenide). — b) Über die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. (Vorgetr. von Hrn. S. Hilpert.)
3. N. Zelinsky und N. Glinka: Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse. (Ref. Hr. I. Koppel.)
4. A. Sieverts und E. Bergner: Tantal, Wolfram und Wasserstoff. (Ref. Hr. I. Koppel.)

P. Jacobson,
Redakteur der »Berichte«.

Ferienheft der „Berichte“.

Hierdurch beehre ich mich, die Herren Mitarbeiter darauf aufmerksam zu machen, daß bei der Redaktion des Ferienheftes (Heft Nr. 13, am 23. September erscheinend) der »Berichte« nur diejenigen Abhandlungen Berücksichtigung finden können, welche der Redaktion bis zum 15. August, morgens 9 Uhr, zugestellt werden, und deren Korrektur bis spätestens 11. September bei der Druckerei eingetroffen ist.

Gemäß § 13 der Geschäftsordnung bleibt das Bureau der Redaktion vom 15. August bis zum 1. Oktober geschlossen.

Berlin, Juli 1911.

P. Jacobson,
Redakteur der »Berichte«.

Notizen für die Mitglieder:

Die Geschäftsstelle gestattet sich, die in Deutschland wohnenden Mitglieder auf den nachstehenden Beschluß des Vorstandes bezüglich der **Adressen-Veränderungen** [vgl. Berichte **34**, 3466, 4388 (1901)] aufmerksam zu machen:

> Die Zahlung der an die Post zu entrichtenden Überweisungsgebühr soll seitens der Gesellschaft erfolgen, falls es sich um einen Wechsel des ständigen Wohnsitzes handelt. Wünscht indessen ein Mitglied bei Gelegenheit von Urlaubsreisen, Geschäftsreisen etc. einzelne Hefte nach einer von seinem ständigen Wohnsitz abweichenden Adresse expediert zu sehen, so soll es Sache des Mitgliedes sein, die Umbestellung bei der Post zu bewirken und die Gebühr (je Mk. 0.50 für die »Berichte« und das »Zentralblatt«) zu zahlen.

Indem dieser Beschluß hiermit in Erinnerung gebracht wird, werden die Herren Mitglieder gebeten, im Falle vorübergehender Abwesenheit für Empfangnahme der Hefte an ihrem ständigen Wohnort Sorge zu tragen, falls sie nicht die Überweisung an eine andere Adresse selbst veranlassen.

Die Expedition einzelner Hefte unter Kreuzband kann nicht erfolgen, da unsere Buchhandlung verpflichtet ist, von jeder einzelnen Nummer dem Postzeitungsamt die volle Anzahl der abonnierten Exemplare zu übergeben.

Alle Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft werden gebeten, in ihren Kreisen für die

Werbung neuer Mitglieder

zu wirken. Wahlformulare zur Vereinfachung der Vorschläge werden von der unterzeichneten Geschäftsstelle auf Wunsch zugesandt.

Berlin W.10, Sigismundstr. 4.

Die Geschäftsstelle
der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juli 1911, abends 8 Uhr präzise,
übernächste Sitzung: Montag, 9. Oktober 1911, abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 12.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Oktober 1911, abends 8 Uhr präzise,
übernächste Sitzung: Montag, 23. Oktober 1911, abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 13.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Alle Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft werden gebeten, in ihren Kreisen für die

Werbung neuer Mitglieder

zu wirken. Wahlformulare zur Vereinfachung der Vorschläge werden von der unterzeichneten Geschäftsstelle auf Wunsch zugesandt.

Berlin W.10, Sigismundstr. 4.

**Die Geschäftsstelle
der Deutschen Chemischen Gesellschaft.**